Printed in Austria

BAND 22 3. Heft (Schlußheft)

MIKROCHEMIE

Internationale Zeitschrift für deren Gesamtgebiet

Offizielles Organ der MICROCHEMICAL SOCIETY (USA. und Canada)

Redigiert von

F. EMICH, Graz / **A. FRIEDRICH**, Wien / **J. GANGL**, Wien / **J. KISSER**, Wien / **H. LIEB**, Graz
J. LINDNER, Innsbruck / **H. MOLISCH**, Wien / **F. PREGL** †, Graz
A. A. BENEDETTI-PICHLER, New York, English Editor

Unter Mitwirkung von

E. Abderhalden-Halle, **H. K. Alber**-Philadelphia, **Y. Asahina**-Tokio, **G. Barger**-Edinburgh, **R. Berg**-Königsberg, **G. Bertrand**-Paris, **W. Blitz**-Hannover, **E. M. Chamot**-Ithaca, **Ch. Cimerman**-Genève, **A. Dadieu**-Graz, **G. Denigès**-Bordeaux, **J. Donau**-Graz, **J. Dubský**-Brno, **R. Eder**-Zürich, **S. Edlbacher**-Basel, **E. Egriwe**-Riga, **R. Ehrenberg**-Göttingen, **H. v. Euler**-Stockholm, **F. K. v. Faber**-München, **Th. v. Fellenberg**-Bern, **R. Fischer**-Innsbruck, **B. Flaschenträger**-Zürich, **F. Fuhrmann**-Graz, **M. Furter**-Zürich, **W. Geilmann**-Hannover, **J. Gicklhorn**-Prag, **G. Gorbach**-Graz, **W. C. de Graaf**-Utrecht, **F. Grassner**-Ludwigshafen a. Rh., **H. Gravestein**-Delft, **R. Grengg**-Wien, **E. Grünsteidl**-Wien, **M. Haitinger**-Wien, **F. Haurowitz**-Prag, **K. Heller**-Prag, **F. Hernler**-Innsbruck, **J. Heyrovsky**-Praha, **L. van Italiie**-Leiden, **H. Jansch**-Wien, **S. Kakiuchi**-Tokio, **J. Kendall**-Edinburgh, **G. Klein**-Heidelberg, **F. Knoop**-Tübingen, **J. Knop**-Brno, **L. Kofler**-Innsbruck, **J. M. Kolthoff**-Minneapolis, **A. S. Komarowsky**-Odessa, **A. Lacourt**-Bruxelles, **R. Lucas**-Ludwigshafen a. Rh., **G. Lunde**-Stavanger, **K. L. Maljaroff**-Moskau, **H. Mark**-Wien, **A. Martini**-Rosario, **J. W. Mathews**-London, **A. Miolati**-Padova, **R. Montequi**-Santiago de Compostella, **M. Nicloux**-Strasbourg, **J. B. Niederl**-New York, **W. Nonnenbruch**-Prag, **F. Paneth**-London, **J. K. Parnas**-Lemberg, **V. Patzelt**-Wien, **W. Pauli**-Wien, **E. Philippi**-Innsbruck, **P. Pratesi**-Bologna. **D. Prianischnikow**-Moskau, **F. Rappaport**-Wien, **K. Rast**-Leverkusen, **F. E. Rauch**-Sas-Madrid, **E. Reichel**-Leoben, **F. Reuter**-Wien, **L. Rosenthaler**-Bern, **O. Ruff**-Breslau, **K. Scharrer**-Giessen, **H. Schmalfuß**-Hamburg, **E. Schmitz**-Breslau, **N. Schoorl**-Utrecht, **F. Schulz**-Jena, **C. Schwarz**-Wien, **Y. Shibata**-Tokio, **H. Siedentopf**-Jena, **E. v. Skramlik**-Jena, **D. D. van Slyke**-New York, **A. Soltys**-Graz, **E. Späth**-Wien, **E. Starkenstein**-Prag, **Z. Stary**-Prag, **M. Steiner**-Stuttgart, **W. Stepp**-München, **A. Stock**-Karlsruhe, **K. Thomas**-Leipzig, **A. Tschermak-Seysenegg**-Prag, **A. Tschirch**-Bern, **C. Urbach**-Prag, **A. Viehoever**-Philadelphia, **P. Wenger**-Genève, **C. Weygand**-Leipzig, **S. W. Winkler**-Budapest, **H. Winterstein**-Istanbul, **O. Wintersteiner**-New York, **M. K. Zacherl**-Graz, **F. Zaribnicky**-Wien, **R. Zeynek**-Prag.

Inhaltsverzeichnis auf Seite IV.

Mikrochemie erscheint zwanglos, mindestens ein- bis zweimal im Vierteljahr, in Heften von verschiedenem Umfange. Etwa 3 Hefte bilden einen Band von ungefähr 30 Druckbogen.

EMIL HAIM & CO.
WIEN UND LEIPZIG
1937

PAUL HAACK

Wien, IX./3, Garelligasse Nr. 4

Gegründet 1893

Telephon Nr. A-22-0-25 Postspark.-Konto 48.473

Alle Apparate für die quantitative organische Mikroanalyse

nach F. Pregl

Alle mikrochemischen Apparate und Behelfe

nach F. Emich

Behelfe zur Tüpfelanalyse

nach F. Feigl

Spezial-Reagenzien für analytische Chemie Chemische und bakteriologische Apparate

Eigene Werkstätte für Glasbläserei, Ätzerei, Schleiferei und Laboratoriums-Utensilien

ORIGINALABHANDLUNGEN.

QUANTITATIVE DROP ANALYSIS. VII. FURTHER INVESTIGATIONS ON THE DETERMINATION OF CALCIUM.[1]

By

ROBERT LINDNER and PAUL L. KIRK.

From the Division of Biochemistry, University of California Medical School, Berkeley.

(Eingelangt am 3. Februar 1937.)

R. P. MILLER and P. L. KIRK[2] published a method for the determination of calcium in amounts as low as 2.5 γ, using the general equipment and technique of P. L. KIRK[3], adopted as standard in the methods reported in this series. While the results given in that communication were satisfactory, further use of the method showed that they were the outcome of a combination of two fortunate circumstances, whose later duplication could not be assured; first, the sample of diphenylamine used as indicator was later found to behave in an exceptional manner; and second, a fortunate balance of errors existed, which was not appreciated and could not be assured to exist in later experimentation. The sample of diphenylamine used yielded excellent endpoints, but other samples used subsequently were not dependable. In some cases, no endpoint change was obtained, in others it appeared too early or too late, usually depending on the time of addition of the indicator relative to the actual end of the titration. No regularity was found in the behavior of indicator samples prepared in different ways, and duplication of satisfactory batches of the indicator could not usually be accomplished.

In order to remove these difficulties and to render the method entirely reproducible, a reinvestigation was undertaken, the

[1] Aided by a grant from the Research Board of the University of California.

[2] Mikrochemie, **14**, 15 (1933).

[3] Mikrochemie, **14**, 1 (1933).

results of which are reported in this paper. The errors which originally went unnoticed because of compensation were eliminated by a careful study of the precipitation and the handling of calcium oxalate on this scale. In order to avoid the use of the unreliable indicator and of the unstable standard permanganate solution, ceric sulfate was chosen as oxidizing agent and phenanthroline-ferrous sulfate as indicator. In addition to the obvious advantages of stability and reproducibility obtained with these reagents, it was also found possible, because of the greater sensitivity of the indicator, to improve the accuracy and to determine smaller amounts of calcium than formerly.

F. RAPPAPORT and D. RAPPAPORT [4] have used ceric sulfate for determination of calcium in 0.2 ml. of blood by addition of excess ceric sulfate to the calcium oxalate precipitate and iodometric determination of the excess. In our practice, it has been found that iodometric titrations on a drop scale are difficult on account of the rapid evaporation of iodine from small volumes of solution in a small open dish. The back-titration with standard ferrous-ammonium sulfate presents no such limitation, and the endpoint with phenanthroline-ferrous sulfate is definitely superior to that given by the adsorption of iodine on starch.

Experimental Part.

Reagents:—

Considerable care must be used in making reagents for this determination. It was found necessary to distill all water in glass apparatus and to store it in a glass stoppered Pyrex bottle. Such distilled water was used in all parts of the determination including the preparation of all reagents. Stock concentrated sulfuric acid was also prepared by distillation in an all-glass apparatus and used exclusively when this acid was needed.

1. Standard calcium solution. Prepared by dissolving "Reagent" grade calcium carbonate in sufficient dilute redistilled sulfuric or hydrochloric acid to just complete solution. The calcium content of the solution was checked by careful analysis using the method of P. L. KIRK and C. L. A. SCHMIDT [5].

---

[4] Mikrochemie, **15**, 107 (1934).

[5] Journ. Biol. Chem., **83**, 311 (1929).

2. 4 per cent ammonium oxalate solution was prepared by dissolving 4 g. of pure salt in 100 ml. of redistilled water and filtering through a layer of fine asbestos on a sintered glass filter.

3. Saturated sodium acetate solution was prepared by dissolving pure salt in redistilled water at room temperature to saturation and filtering through a sintered glass filter.

4. Asbestos. A sample of Italian, medium fiber, washed and ignited asbestos was ground moderately fine in a mortar, boiled with acid ceric sulfate solution, and washed thoroughly with redistilled water on a sintered glass filter. A suspension was finally prepared and stored in a glass stoppered bottle.

5. Wash solution. Prepared by saturating a dilute (concentrated ammonium hydroxide (sp. gr. 0.89) diluted 1 to 10) solution of ammonia in redistilled water with freshly precipitated and washed calcium oxalate, and filtering this solution, before use, through a sintered glass filter provided with an asbestos mat. Fresh solution was made occasionally because long standing gave rise to an almost colloidal suspension that could not be properly filtered, and led to high results.

6. 0.01 N ceric sulfate solution. Prepared by converting a sample of ceric oxide, that had been strongly blasted, into ceric sulfate by heating with concentrated redistilled sulfuric acid, and dissolving this material by addition of redistilled water. The insoluble residue was filtered out by use of asbestos on a sintered glass filter. The ceric sulfate solution was stored in a glass stoppered bottle and protected at all times from any organic contamination. Properly prepared ceric sulfate solution continued to give good results indefinitely if properly stored, but any exposure to organic matter caused a fading of the endpoint in the titration and erratic titers. It is now possible to purchase ceric sulfate, presumably free from organic contamination, in glass stoppered bottles. The use of this reagent should be satisfactory and would avoid a considerable amount of labor.

7. 0.01 N Ferrous-ammonium sulfate (MOHR's salt) solution. A roughly weighed quantity of MOHR's salt was dissolved in 0.1 N sulfuric acid. The solution was stored in a dark bottle under illuminating gas, and small portions were withdrawn as needed. Such a solution was indefinitely stable, and the withdrawn portions were stable in contact with air for 2 weeks or longer.

8. Indicator solution. An 0.025 M solution of phenanthroline-ferrous sulfate was prepared according to the instructions of G. H. WALDEN, JR., L. P. HAMMETT and R. P. CHAPMAN[6] and diluted 1 to 10 to give a concentration of 0.0025 moles per liter.

Procedure:—

The general technique and apparatus were those previously described[2, 3, 7]. The analysis of solutions which did not require

[6] Journ. Am. Chem. Soc., **53**, 3908 (1931).

[7] P. L. KIRK and G. T. BENTLEY, Mikrochemie, **21**, 250 (1937).

ashing was carried out as follows: the sample was measured with a capillary pipette into a small porcelain dish [7], and the pipette rinsed with redistilled water. A small amount of dilute hydrochloric acid was added, the dish was placed on a small hot plate, and the thread stirrer inserted. While stirring, a volume of 4 per cent ammonium oxalate solution equal to that of the sample was added. About 0.1 ml. of saturated sodium acetate solution was added to the solution, which was now moderately hot. Digestion was continued with stirring for about 5 minutes, adding, when necessary, a drop or two of water to maintain the volume. The dish was set aside, covered with a larger dish to exclude dust, and allowed to stand over-night. Shorter periods of standing caused erratic results. The calcium oxalate was then filtered with a micro external filter stick of about 1.5 mm. diameter covered with a thin layer of asbestos. The dish and precipitate were washed with about 30 drops of wash solution. Suction was removed and the asbestos pad returned to the dish by washing with a drop of 6 N sulfuric acid. The filter stick was washed with several drops of the acid and several drops of water. The dish containing the oxalate was then heated for 2 minutes with stirring to dissolve all calcium oxalate, and finally allowed to cool for about 5 minutes. A measured amout of standard ceric sulfate in excess of the oxalate was added and the solution stirred in the cold for about 3 minutes. About 5 λ of the indicator solution were added, and the ceric sulfate back-titrated with standard Mohr salt. A control was run with the reagents, and the volumes of standard ceric sulfate solution required in the determinations were subtracted from the volume used in the control. The difference was equivalent to the calcium present.

In case of biological materials, such as blood, it was preferable to ash the sample. It was shown by D. D. Van Slyke and J. Sendroy [8] that direct precipitation of calcium from serum gives correct results only if the errors inherent in the procedure are correctly balanced. The ashing of a very small sample is a rapid and easy operation. The sample was measured into a small platinum crucible previously described [7], and heated in the micro muffle furnace at a temperature not in excess of 450° C. Starting

[8] Journ. Biol. Chem., 84, 217 (1929).

with a cold furnace was found desirable as otherwise the water had to be previously carefully evaporated on a hot plate. Alternatively, the ashing could be carried out on a hot plate if the heat was properly applied.

After the decomposition was complete, the ash was dissolved in about 1 drop of 0.1 N hydrochloric acid and transferred to the porcelain dish by carefully rinsing with water, and using a capillary pipette for the transfer. The rest of the procedure on the ash solution was the same as described above for simple calcium solutions.

Results.

Among the factors that were studied, only those will be discussed which were found to cause measurable errors.

a. All reagents were studied as to their effect on the results of the determinations. As a result, the ammonia used by MILLER and KIRK for adjustment of the acidity during precipitation was eliminated in favor of sodium acetate, because of the effect of some constituent of ammonia solutions which increased on standing and appeared to be introduced by the solvent action of the reagent on the glass of the bottle. Also, the preparation of ceric sulfate solutions was modified in order to obtain a solution that maintained a constant titer under the conditions here prevailing. Only minor precautions were found necessary with the other reagents.

b. It was found that ammonium oxalate had to be added in large excess, but that its amount was otherwise unimportant in the determination. Likewise more than 50 λ of the sodium acetate solution had to be added, but with more than this amount there was no corresponding change in the results.

c. Heating of the solution during precipitation was, on the whole, favorable to formation of large crystals, but was not necessary. Heating for 4 minutes after precipitation was found necessary. Longer digestion did not improve the results. In the precipitation of calcium according to KRAMER and TISDALL, the digestion with heat had to be omitted since it would have caused coagulation of the protein.

d. The time of standing after digestion was especially important.

Shorter times than 10 or 12 hours invariably caused erratic results. Over-night standing was found most convenient.

e. The precipitate was just free of excess oxalate after washing with about 20 drops of wash solution.

f. Solution of the precipitate in hot 2 N sulfuric acid was slow, and the rate of decomposition of the oxalate increased rapidly, so that only very accurate timing could produce accurate results. Six normal sulfuric acid dissolved the precipitate more rapidly and heating did not increase the rate of decomposition of the oxalate so that the results were the same within a period of 1 to 3 minutes heating.

g. The reaction of ceric sulfate with the precipitate required 3 minutes to run to completion. Marked extension of the time beyond 3 minutes was not desirable because of the possibility of a decomposition of the oxidant, as well as because of the danger of contamination. Using standard sodium oxalate solutions, the oxidimetric titration was studied on varying amounts, as shown in Table I. The standard error, which does not exceed ± 0.20 per

Table I
Determination of Sodium Oxalate

Sample		Oxalate found N	Standard Error*	
λ	N		± N	± %
23,53	0,01000	0,01004 0,01000 0,01000 0,01008 0,00996	0,000020	0,20
46,92	0,01000	0,01000 0,00998 0,00996 0,01000	0,000010	0,10
27,37	0,01000	0,01000 0,01000 0,01003 0,00997	0,000012	0,12

* Calculated from the formula $S = \pm \sqrt{\frac{\Sigma d^2}{n(n-1)}}$

cent, showed that this part of the determination was entirely adequate.

Simple calcium solutions containing from 0.5 to 12 γ were analyzed. The results are shown in Table II. The standard errors with all but the very smallest amounts were less than $\pm$ 1 per cent, and were considered satisfactory. In the analysis of 0.5 γ samples of calcium, the difference between the calculated amount and the mean of the determined amounts was greater than twice the standard error and was therefore significant.

Table II

Determination of Calcium in Simple Solutions

Calcium calculated λ	Calcium found γ	Standard Error*	
		$\pm\gamma$	$\pm$ %
11,52	11,52		
	11,49		
	11,50		
	11,54		
	11,53		
	11,42	0,018	0,15
7,05	7,05		
	7,01		
	7,06		
	7,02		
	7,08	0,013	0,18
5,06	5,08		
	5,04		
	5,00		
	5,04		
	5,09	0,016	0,32
2,42	2,45		
	2,41		
	2,46		
	2,39		
	2,43	0,013	0,53
0,51	0,46		
	0,50		
	0,47		
	0,48	0,009	1,82

* Calculated as in Table I.

Samples of rat serum containing from 2.39 to 7.30 γ of calcium were analyzed after ashing. The results are given in Table III. It is seen that the relative standard deviation of the mean was about $\pm$ 0.3 per cent. Recovery of added calcium was studied by adding varying quantities of calcium to samples of the same serum and analyzing these in the same manner. The data of Table IV show that recovery was satisfactory.

In view of the earlier success with the KRAMER-TISDALL precipitation procedure in blood calcium analyses, a few determinations were made in this way, using the present method in all other particulars. The data are given in Table V. The results were sufficiently accurate for clinical purposes, but the standard error was noticeably greater than that obtained on identical samples with the ashing procedure. In addition, there is a distinct tendency toward low results. Filtration of the calcium oxalate was definitely more difficult, and the other operations were not markedly simpler than in the ashing procedure.

Table III
Determination of Calcium in Rat Serum

Sample λ	Calcium found		Standard Error*	
	γ	mg./liter	$\pm$ mg./liter	$\pm$ %
74,16	7,30	98,4		
	7,28	98,1		
	7,32	98,7		
	7,30	98,4		
	7,27	98,0	0,124	0,12
50,59	4,97	98,3		
	4,99+	98,7		
	4,96	98,0		
	4,99—	98,6		
	4,97	98,3	0,124	0,12
24,15	2,34	96,9		
	2,39	99,1		
	2,37	98,0		
	2,39	98,9		
	2,36	97,9	0,394	0,40
	Mean of all determinations	98,3	0,266	0,27

* Calculated as in Table I.

Table IV

Recovery of Calcium Added to Rat Serum

Sample				Calcium found	Standard Error*	
Vol. λ	Calcium Calc. γ	Calcium added γ	Total calcium γ	γ	$\pm\gamma$	$\pm$ %
17,84	1,75	2,42	4,17	4,28		
				4,12		
				4,14		
				4,23	0,038	0,90
		5,06	6,81	6,84		
				6,80		
				6,82	0,012	0,17
24,15	2,38	1,78	4,16	4,20		
				4,12		
				4,14	0,024	0,58
		3,41	5,79	5,80		
				5,71		
				5,82	0,024	0,42
50,59	4,98	1,78	6,76	6,78		
				6,74		
				6,76	0,012	0,17
		3,41	8,39	8,40		
				8,36		
				8,42	0,018	0,21

* Calculated as in Table I.

Table V

Calcium Determination in Rat Serum by Modified KRAMER-TISDALL Precipitation of Calcium Oxalate

Sample λ	Calcium found mg./liter	Standard Error*	
		$\pm$ mg./liter	$\pm$ %
50,59	98,5		
	96,7		
	98,0		
	97,3		
	96,9	0,339	0,35
	Mean = 97,48		

* Calculated as in Table I.

Summary.

A reinvestigation of the drop scale determination of calcium has been made, and an improved procedure is given. Amounts of 0.5 to 12 γ calcium have been determined in simple solutions and in blood with a relative precision of less than $\pm$ 0.5 per cent on all but the lowest amounts.

A study of the more important factors which have a measurable effect on the results of the determination has been made.

Quantitative Drop Analysis. VIII. Determination of Phosphorus.[1]

By

Robert Lindner and Paul L. Kirk.

From the Division of Biochemistry, University of California Medical School, Berkeley.

(Eingelangt am 3. Februar 1937.)

In studying the biological relationships of calcium, phosphorus is nearly always a factor. It has, in addition, various functions in the living organism apart from any relationship to calcium metabolism. The possibility of carrying out its determination on the same scale as the determination of calcium is essential to any complete studies made on these elements with the use of extremely small quantities of material. Consequently, a method for the determination of phosphorus on the drop scale has been developed as a supplement to the previously reported calcium determination.

Various procedures for the determination of phosphorus were studied. Originally it appeared that the diffusion cells previously described[2] could be used for determination of the ammonia in the

[1] Aided by a grant from the Research Board of the University of California.

[2] G. T. Bentley and P. L. Kirk, Mikrochemie, **21**, 260 (1937).

ammonium phosphomolybdate precipitate. However, incorrect results were obtained. The observed deviations were probably due, in part at least, to the excess of ammonium ion in the precipitate, reported by W. GROTE[3] and others. Oxidimetric determination of the molybdenum in the precipitate was also attempted, but the development of the technique was not easy, and certain difficulties were experienced in the reduction of the metal. This matter is being studied further in the hopes of extending the range and increasing the accuracy of this determination. The acidimetric method[4] was then tried and, in spite of certain disadvantages, was made to yield accurate results. The modification of this procedure to the drop scale is here described.

Experimental Part.

Reagents:—

1. Sulfate-molybdate solution[4]. Five g. of ammonium sulfate were dissolved in 50 ml. of C. P. nitric acid (d. 1.36). Fifteen g. of ammonium molybdate were dissolved in 40 ml. of boiling water. The molybdate solution was cooled and then poured, with stirring, into the nitric acid. The resulting solution was diluted with water to 100 ml. After standing for about 2 days, it was filtered through a sintered glass filter and kept in a glass-stoppered brown bottle.

2. Nitric-sulfuric acid mixture[4]. Three ml. of sulfuric acid (d. 1.84) were poured into a mixture of 42 ml. of nitric acid (d. 1.19 to 1.21) and 58 ml. of water.

3. Fifty per cent ethyl alcohol.

4. Standard phosphate solution. Made by solution of a carefully weighed sample of twice recrystallized primary potassium phosphate in redistilled water.

5. 0.1 N sodium hydroxide. Made by dilution of 50% sodium hydroxide solution (oily lye of SÖRENSEN) and accurately standardized against standard hydrochloric acid solution. This solution was difficult to keep due to carbon dioxide absorption in the small containers used in this scale of work. A large stock bottle was used for frequent replenishment of the small containers. The solution should be exposed to air as little as possible, and should be restandardized frequently.

6. 0.1 N hydrochloric acid. Made by dilution of C. P. concentrated hydrochloric acid and accurately standardized against carefully purified borax decahydrate. A sufficient amount of phenolphthalein was then added to yield a satisfactory endpoint when titrated with use of a capillary burette.

[3] Ztschr. physiol. Chem., 128, 254 (1923).

[4] F. PREGL - H. ROTH, „Quantitative Organic Microanalysis", 3d edition (Philadelphia 1936).

Procedure:—

General operations and apparatus were those previously described [5]. In case of simple inorganic phosphate solutions, the analysis was conducted as follows: A sample of solution containing from 0.5 to 10.0 γ of phosphorus in the form of orthophosphate was measured into a porcelain titrating dish with a capillary pipette, and an equal volume of nitric-sulfuric acid mixture was added. A quantity of molybdate reagent of about 4 times the sample volume was added while stirring with a magnetic thread stirrer. Precipitation was necessarily always done in the cold solution, for even at 50° C. there occured some precipitation of molybdic acid. The mixture was allowed to stand over night to insure complete precipitation. Low results were always obtained with shorter periods of standing. The solution was removed with the use of a sintered glass filter stick provided with a thin asbestos mat. At least 20 drops of 50 per cent alcohol were used for washing the precipitate. The asbestos mat and the precipitate were finally transferred back into the dish with several drops of redistilled water. A measured excess of 0.1 N sodium hydroxide solution was added, and the mixture heated for about 5 minutes, with stirring, at just below boiling temperature. A volume of 0.1 N hydrochloric acid equal to that of the sodium hydroxide was then added, and the excess acid was titrated back with 0.1 N sodium hydroxide to the pink phenolphthalein endpoint. The solution was stirred and heated mildly and continuously during solution of the precipitate and until completion of the titration. The endpoint was not sharp, and could only be estimated to the nearest 0.1 λ, and thus limited the accuracy of the determination.

A blank was run on the reagents. The result of the blank was subtracted from the final burette reading, the difference representing the phosphorus present. Since 28 moles of NaOH are used for each gram-atom of phosphorus, the number of microliters of 0.1 N sodium hydroxide used, multiplied by 0.1107, gives the number of micrograms of phosphorus present.

With biological materials, it was first necessary to

[5] P. L. Kirk, Mikrochemie, **14**, 1 (1933).

destroy the organic matter. This was most easily accomplished by dry ashing in the presence of a small amount of sodium carbonate. The ashing was carried out in a small platinum dish in the micro muffle furnace, as previously described, the temperature not being allowed to rise above 450° C. The alkaline ash was dissolved in about 50 λ of the nitric-sulfuric acid mixture and transferred to a porcelain dish with a capillary pipette, using several rinsings with water. The remainder of the procedure was the same as described above. A low temperature acid digestion without the use of sulfuric acid could also be used, but was no more convenient or accurate than the ashing procedure described.

Results.

The procedure described was checked by analyses of standard phosphate solutions. The data are given in Table I. It is seen that in the range between 1.59 and 7.80 γ of phosphorus, the standard error remains well below 1 per cent, becoming less with increasing amounts of phosphorus. The differences between the values calculated and the values found cannot be considered significant since they never exceed twice the standard error.

In order to study the procedure for the destruction of organic material, the method was next applied to blood serum. Total phosphorus was determined after ashing as described, yielding the data shown in Table II. The phosphorus found was in the normal range of the serum used. As a further check on the recovery of phosphorus, known amounts were added to varying sizes of samples of the same serum, and the mixture ashed and analyzed. The results are shown in Table III. The added phosphorus was quantitatively recovered, the standard errors being considerably less than 1 per cent.

The factor, based on the chemical equation of P. Iversen [6], was used throughout in the calculations, and it appears as satisfactory for the drop scale as for use with milligram procedures [4]. In view of the indistinct endpoint characteristic of this method, it is interesting to note that the precision of the phosphate values obtained is not inferior to that of other drop scale determinations and only slightly lower than the precision of phosphorus deter-

[6] Biochem. Ztschr., **104**, 23 (1920).

minations on the milligram scale. This fact is explained by the small phosphorus equivalent of the standard solution.

Summary.

A drop scale procedure for the determination of phosphorus is described which is based on the acidimetric titration of ammonium phosphomolybdate. Its reliability has been demonstrated with quantities of phosphorus varying from 0.5 to 9 γ.

The method has been applied to the determination of total phosphorus in blood serum of the rat.

Table I

Determination of Phosphorus in Primary Potassium Phosphate Solutions

Sample		Phosphorus calculated	Phosphorus found	Standard error*	
M	λ	γ	γ	$\pm\gamma$	$\pm$ %
0,00737	34,11	7,80	7,79		
			7,80		
			7,77		
			7,82		
			7,79	0,008	0,10
	21,90	5,01	4,97		
			4,99		
			5,01		
			5,06		
			4,95		
			5,01	0,016	0,32
0,000737	69,17	1,59	1,62		
			1,60		
			1,57		
			1,60		
			1,57		
			1,65	0,013	0,81
	21,90	0,50	0,50		
			0,52		
			0,52		
			0,47		
			0,50	0,009	1,8

* Standard deviation of the mean, or mean error of the mean

$$S = \pm\sqrt{\frac{\Sigma d^2}{n(n-1)}}$$

Table II. Determination of Total Phosphorus in Rat Serum

Sample λ	Phosphorus found		Standard error*	
	γ	mg./liter	± mg./l.	± %
32,08	6,70	210		
	6,68	209		
	6,68	209		
	6,72	211	0,48	0,23
24,15	5,07	211		
	5,05	210		
	5,07	211		
	5,07	211	0,25	0,12
18,97	4,00	211		
	3,98	209		
	3,97	208		
	3,98	209	0,63	0,30
	Mean of all determinations	209,9	0,31	0,15

* Calculated as in Table I.

Table III. Recovery of Added Phosphorus from Rat Serum

Sample				Phosphorus found γ	Standard error*	
Vol. λ	Phosphorus calc. γ	Phosphorus added γ	Total phosphorus γ		± γ	± %
18,97	3,98	1,59	5,57	5,52		
				5,57		
				5,50		
				5,62	0,027	0,49
		5,01	8,99	8,92		
				8,98		
				9,05		
				9,00	0,027	0,30
24,15	5,05	1,59	6,66	6,60		
				6,68		
				6,62		
				6,70	0,024	0,36
		0,50	5,57	5,60		
				5,50		
				5,64		
				5,53	0,032	0,57

* Calculated as in Table I

Quantitative Drop Analysis. IX. Determination of Blood Glucose.[1]

By

Kathryn Heck, W. H. Brown and Paul L. Kirk.

From the Division of Biochemistry, University of California Medical School, Berkeley.

(Eingelangt am 3. Februar 1937.)

Various methods have been described for the determination of very small amounts of glucose in finger blood[2]. All of them depend on the application of standardized procedures for use with very dilute solutions and reagents. Neither the accuracy or precision is entirely satisfactory, nor can these methods be applied to small samples of low glucose concentrations. K. Linderström-Lang and H. Holter[3] developed a drop scale method for the iodometric determination of maltose and glucose in enzymic digests of polysaccharides. The authors claim a high sensitivity for this method, but it does not appear to be applicable to general use with biological samples such as blood.

The usual micromethods for the determination of glucose in biological materials are based on the determination of the amount of reduction of alkaline copper solutions or of alkaline ferricyanide solutions. The methods based on the reduction of copper solutions are not favorable for use on the drop scale because of the variations in the glucose equivalent. With the ferricyanide methods the end points in the titration of the excess ferricyanide are not sufficiently sharp for performance on the drop scale. However, the titration of the formed ferrocyanide with standard ceric sulfate solution gives satisfactory end points.

---

[1] This work was carried out in part at the Hopkins Marine Station, Pacific Grove. We are indebted to the above for use of their facilities, and to the Research Board of the University of California for a grant.

[2] O. Folin, Journ. Biol. Chem., **77**, 421 (1928); **81**, 231 (1929); **83**, 115 (1929); F. Rappaport and R. Pistiner, Mikrochemie, **15**, 111 (1934).

[3] C. r. trav. lab. Carlsberg, **19**, 1 (1933).

This latter ceric sulfate titration method for invert sugar, developed by R. B. WHITMOYER [4], was satisfactorily modified for blood sugar determination by G. GIRAGOSSINTZ, C. DAVIDSON and P. L. KIRK [5], and a similar procedure was developed by B. F. MILLER and D. D. VAN SLYKE [6]. This approach to the problem quite satisfactorily avoided the difficulties of the older procedures and was accordingly extended to the drop scale. The present communication describes the application of this method to the determination of 1 to 12 γ of glucose in simple solutions and biological materials. A general discussion of this method for the determination of glucose has been given previously [5].

Experimental Part.

Solutions:—

1. Glucose standard, containing 100 mg. pure glucose per liter of solution.
2. 14 per cent sodium carbonate solution, made from anhydrous salt.
3. 1.5 per cent potassium ferricyanide solution.
4. 10 per cent sulfuric acid solution (by volume).
5. Standard ceric sulfate solution, about 0.01 N; standardized against pure dry potassium ferrocyanide; stored in an all-glass container: prepared as described previously [7].
6. 0.0025 M phenanthroline-ferrous sulfate solution, as indicator. This was made by dilution of 0.025 M phenanthroline-ferrous sulfate solution prepared as described previously [7].
7. 10 per cent copper sulfate pentahydrate solution.
8. 10 per cent sodium tungstate solution made up with 2 per cent sodium carbonate.

Procedure:—

The sample, containing from 1 to 12 γ of glucose, was measured with a capillary pipette into a micro test tube of 3 mm. inside diameter and 35 mm. length, which had been calibrated to a convenient volume (about 200 λ), uniform in a series of such tubes. To the sample were added about 40 λ of 14 per cent sodium

[4] Ind. Eng. Chem. An. Ed., **6**, 268 (1934).
[5] Mikrochemie, **21**, 21 (1936).
[6] Journ. Biol. Chem., **114**, 583 (1936).
[7] Mikrochemie, **22**, 291 (1937).

carbonate and the same volume of 1.5 per cent potassium ferricyanide solutions. The tube was filled to the calibration mark with water, and then inserted in a boiling water bath for 5 minutes. After this period of heating, the tube was withdrawn and the contents transferred with a large capillary pipette to a porcelain titration dish, rinsing both the tube and the pipette with successive portions of water. To the contents of the dish were added about 50 λ of 10 per cent sulfuric acid solution, and the ferrocyanide formed in the reaction was titrated with ceric sulfate solution delivered from the universal type capillary burette as previously described[8]. A measured small volume of phenanthroline-ferrous sulfate was used as indicator. The first appearance of a permanent grass-green coloration was taken as the end point. The color change was found to be sharp, but its recognition required a little practice. A blank was determined on the reagents, and the result of the blank was used for the correction of the titration volumes.

Blood and other biological fluids require elimination of the protein previous to the determination of glucose. The deproteinization was performed on the drop scale as described by G. E. Gibbs and P. L. Kirk[9], except that modified Somogyi[10] copper deproteinizing reagents were used[5]. The sample was measured with a capillary pipette into a calibrated deproteinization tube of approximately ten times the volume of the blood taken. After rinsing the pipette, an equal volume of copper sulfate solution was added, and the pipette was rinsed again. A magnetic thread stirrer was inserted into the tube and, while stirring, a volume of sodium tungstate solution, equal to that of the blood, was slowly added. Then water was added to the mark, and the solution was thoroughly stirred. The coagulated protein was thrown down with a hand centrifuge and the filtrate transferred with a pipette into a separate container. The protein-free filtrate was analyzed as described above. The described procedure was used in this work to permit direct comparison of the results with those published pre-

[8] P. L. Kirk, Mikrochemie, **14**, 1 (1933).

[9] Mikrochemie, **16**, 25 (1934).

[10] M. Somogyi, Journ. Biol. Chem., **90**, 725 (1931).

viously [5]. However, other deproteinization methods, such as that of T. V. LETONOFF [11] may be used.

Results.

Various factors affecting the determination of glucose on the drop scale were studied before the final procedure was adopted. Among these factors were: the time of heating, the amounts of the various reagents, the type of vessel, the evaporation of liquid during heating, and the change of the glucose equivalence factor in relation to experimental conditions. In most cases, the effects noted were small and did not require careful control. It was found that the time of heating could not be varied as widely as previously found [5, 6]. The shortest times of heating that gave complete recovery were considerably less than on the milligram scale. The difference was explained when it was realized that the smaller tubes and smaller volumes used were more rapidly heated in boiling water than was the case with the larger volumes previously used. Oxidation was completed sooner, and interference from breakdown of ferricyanide likewise appeared sooner. The blanks increased disproportionately on long heating, and the endpoint became progressively more obscure, until 30 minutes heating rendered it practically indistinguishable. The data are not quoted because they could not be satisfactorily determined. Five minutes heating time was used as a matter of convenience on the drop scale, although it represents a proportionately longer heating time than on the milligram scale. Table I shows the results of heating for periods varying from 1 to 10 minutes. Between 2 and 10 minutes heating gave a reasonably constant factor. Less than 2 minutes did not give complete oxidation, while more than ten minutes gave unsatisfactory titrations.

In order to thoroughly establish the glucose equivalence factor, samples of 1.27 to 12.33 γ of glucose in pure solution were analyzed, as shown in Table II. The precision is quite satisfactory. The factor determined as the mean of 54 determinations differs from that previously found [4, 5, 6] by about 8 per cent. That this

[11] Journ. Biol. Chem., **106**, 693 (1934).

Table I

Effect of Heating Time on Glucose Recovery

Sample glucose γ	Heating time minutes	Ceric sulfate used ε	Factor γ/ε	Standard error*	
				$\pm\gamma/\varepsilon$	$\pm$ %
7,05	1	0,1638	43,09		
		0,1700	41,47		
		0,1646	42,83	0,501	1,18
	2	0,1795	39,28		
		0,1807	39,01		
		0,1820	38,74		
		0,1829	38,55	0,159	0,41
	3	0,1779	39,63		
		0,1771	39,81	0,900	0,23
	4	0,1773	39,76		
		0,1792	39,34	0,210	0,53
	5	0,1809	38,97		
		0,1770	39,83		
		0,1795	39,28		
		0,1789	39,41	0,178	0,45
	10	0,1850	38,11		
		0,1858	37,94		
		0,1859	38,34		
		0,1850	38,11	0,082	0,22
2,96	1	0,0717	41,28		
		0,0713	41,51		
		0,0701	42,23	0,515	0,76
	2	0,0781	37,90		
		0,0701	42,23	2,165	5,40
	3	0,0736	40,22		
		0,0742	39,89		
		0,0739	40,05	0,095	0,24
	5	0,0787	37,61		
		0,0789	37,52	0,045	0.12
	10	0,0792	37,37		
		0,0788	37,56		
		0,0784	37,88	0,149	0,40

* Calculated from the formula $S = \pm\sqrt{\frac{\Sigma d^2}{n(n-1)}}$

was not due to use of an inaccurate standard was shown by analysis of the same solution with the milligram procedure, but no experimental conditions could be found that yielded the same factor. The discrepancies in the factors of Tables I and II were

Table II

Analysis of Pure Glucose Solutions (10 λ contain 1 γ glucose)

Glucose γ	Ceric sulfate ε	Factor γ/ε	Standard error* $\pm\gamma/\varepsilon$	Standard error* $\pm\%$	Glucose γ	Ceric sulfate ε	Factor γ/ε	Standard error* $\pm\gamma/\varepsilon$	Standard error* $\pm\%$
12,33	0,3203	38,50			4,25	0,1109	38,32		
	0,3193	38,62				0,1094	38,85		
	0,3189	38,66				0,1111	38,25		
	0,3208	38,44				0,1091	38,96		
	0,3203	38,50	0,041	0,11		0,1120	37,95	0,190	0,49
9,12	0,2268	40,21			2,96	0,0760	38,95		
	0,2310	39,48				0,0740	40,00		
	0,2289	39,84				0,0745	39,73		
	0,2301	39,63	0,158	0,40		0,0780	37,95		
7,05	0,1815	38,84				0,0757	39,10		
	0,1824	38,65				0,0764	38,74		
	0,1784	39,52				0,0760	38,95		
	0,1830	38,52				0,0768	38,54	0,229	0,59
	0,1819	38,76			1,85	0,0472	39,19		
	0,1813	38,86	0,142	0,37		0,0467	39,61		
5,71	0,1476	38,69				0,0467	39,61		
	0,1485	38,45				0,0441	41,95		
	0,1522	37,52				0,0458	40,39		
	0,1514	37,71				0,0456	40,57		
	0,1480	38,58				0,0461	40,13	0,344	0,86
	0,1489	38,35			1,27	0,0298	42,62		
	0,1482	38,53	0,173	0,45		0,0313	40,58		
5,17	0,1353	38,18				0,0315	40,32		
	0,1334	38,76				0,0314	40,45		
	0,1345	38,44				0,0325	39,08		
	0,1358	38,07				0,0319	39,81		
	0,1347	38,38	0,119	0,31		0,0316	40,91	0,414	1,02
						Mean	39,15	0,138	0,35

* Calculated as in Table I.

due to some cause other than inaccuracies in solutions or volume measurements, since these were all carefully rechecked. This factor is expressed as γ/ε (micrograms of glucose per microequivalent ceric sulfate[12]) for convenience in calculation. It is about as constant as in the milligram cerimetric procedure. The factor corresponds to the utilization of 2.556 ml. of 0.01 N ceric sulfate for 1 mg. glucose. The accuracy of this determination is less than that usually characteristic of drop scale procedures, but is as good as or better than most of the micro and even the macro methods used for clinical and research analyses for glucose.

Blood glucose was determined in rat and beef blood, using a large sample of each which was deproteinized by the standard SOMOGYI copper method. Glucose was added to certain samples of the beef blood. The results are given in Table III. Over a range of glucose content from less than 2 γ to more than 12 γ the deviations were of approximately the same magnitude as with pure glucose solutions. The respective bloods were also analyzed by the milligram cerimetric procedure with the results given in the footnote to the table. The agreement between the two methods was satisfactory.

To demonstrate the applicability of the method to small amounts of blood, 70.50 λ (about 2 drops) were drawn from a finger tip, deproteinized as described, and analyzed. The results are shown in Table IV. Not all of the filtrate was used for the 8 analyses reported there. A few very small samples were analyzed with less satisfactory recovery, indicating that, with blood, dependable analyses were best obtained with amounts of 2 or more gammas of glucose. Since this corresponds to 2 λ (0.002 ml.) of original blood, it is evident that the lower range of utility for small blood samples is greatly extended over previous methods. With some sacrifice of accuracy, the range can be still further lowered.

Data have been obtained on the analysis of other physiological fluids, such as the coelomic fluid of the starfish. These data are not sufficiently complete to report, but indicate definitely that the method is generally applicable to types of physiological fluids other than mammalian blood.

[12] P. L. KIRK, Mikrochemie, **16**, 13 (1934).

Table III
Determination of Blood Glucose

Sample λ	Ceric sulfate used ε	Glucose found γ	Glucose found mg./liter	Standard error* ± mg./liter	Standard error* ± %
Rat Blood — 1 : 10 filtrate**					
70,50	0,3247	12,70	1802		
	0,3104	12,15	1723		
	0,3162	12,37	1755		
	0,3165	12,38	1756		
	0,3170	12,40	1759		
	0,3165	12 38	1756		
	0,3180	12,44	1765	8,75	0,50
29,60	0,1320	5,17	1745		
	0,1337	5,23	1767		
	0,1303	5,10	1722		
	0,1301	5,09	1719		
	0,1305	5,11	1725		
	0,1318	5,16	1742	7,49	0,43
		Mean	1748,9	6,49	0,37
Beef Blood — 1 : 10 filtrate***					
70,50	0,1195	4,67	663		
	0,1139	4,46	632		
	0,1144	4,48	635		
	0,1120	4,39	622		
	0,1126	4,41	625		
	0,1186	4,64	658	7,04	1,10
29,60	0,0480	1,88	635		
	0,0467	1,83	617		
	0,0486	1,90	642		
	0,0492	1,92	650		
	0,0469	1,84	620		
	0,0473	1,85	625	5,32	0,84
		Mean	635,3	4,36	0,69
		found γ	calc. γ		
29,60 λ (with 2,96 γ glucose added)	0,1227	4,80			
	0,1213	4,75			
	0,1240	4,85			
	0,1232	4,82	4,84	0,021	0,44

* Calculated as in Table I.

** Analysis by micro cerimetric titration[5] gave a mean value of 1814 mg./liter.

*** Analysis by micro cerimetric titration gave a mean value of 616 mg./liter.

Table IV

Analysis of Finger Blood*

Sample filtrate λ	Ceric sulfate used ε	Glucose found		Standard error**	
		γ	mg.%	mg.%	%
29,60	0,0734	2,87	1160		
	0,0744	2,91	1176		
	0,0734	2,87	1160	5.33	0.48
42,48	0,1053	4,13	1170		
	0,1073	4,20	1186	10.99	0,90
57.96	0.1423	5,56	1194		
	0.1421	5,56	1194		
	0.1435	5,62	1216	4.66	0,36
		Mean	1167.5	3,73	0.34

* 70.5 λ of human finger blood, diluted to 798 λ in deproteinization, i. e., 1 : 11.32 dilution.

** Calculated as in Table I.

Summary.

A titrimetric ceric sulfate method is described for the determination of glucose in small volumes of physiological fluids containing from 1 to 12 γ of glucose.

The method has been satisfactorily applied to analysis of blood. The standard deviation of the individual determinations of glucose in simple solution and blood averaged $\pm$ 1% or less.

Micro-dosage du Pouvoir Réducteur Total du Vin, et l'Etablissement de l'Indice Calorique ou de la Valeur Alimentaire du Vin.

Par

Gh. Ghimicescu.

Laboratoire d'Hygiène Oradea-Roumanie.

(Eingelangt am 22. Mai 1937.)

Sous le nom de pouvoir réducteur d'une substance, on entend la quantité d'oxygène nécessaire pour la transformation d'un gramme ou d'un cmc. de cette substance dans du bioxyde de charbon, de l'ammoniaque et de l'eau.

On connait: le pouvoir réducteur total (dosé dans la substance non désalbuminée), le pouvoir réducteur non-protéique (dosé dans la substance désalbuminée), et le pouvoir réducteur spécifique (dosé dans une fraction de substance bien définie).

Les valeurs obtenues dans un de ces cas. établissent la capacité de combustion de la substance qu'elle soit, désalbuminé ou non, ou des substances bien définies.

Pour le cas du vin, c'est le pouvoir réducteur total du vin non-désalbuminé qui nous intéresse.

La bibliographie sur le pouvoir réducteur, n'est pas trop fournie, vu que la notion même de pouvoir réducteur est trop récente. Toutefois, cette notion a été appliquée dans le material biologique. Ainsi, Helmuth Müller [1] utilise la méthode de Strebinger [2] en étudiant la capacité d'absorbtion de l'oxygène dans l'urine; en effet, dans un ballon Kjeldahl, il traite l'urine non désalbuminée avec un mélange d'acide sulfurique et d'iodate à 200° C. et ensuite il titre l'iod mis en liberté.

F. Hirsch [3] étdudie, d'après la technique de Helmuth Müller la capacité d'oxydation complète de l'urine.

M. Suponizkaja [4], en appliquant la même méthode de Helmuth

[1] Biochem. Ztschr. **186**, 451 (1927); **188**, 56 (1927).
[2] Z. analyt. Chem. **58**, 97 (1919).
[3] Klin. Wschr. **23**, 535 (1930).
[4] Werke des Therapeuten-Kongreß des U. S. S. R. 1929, S. 453.

Müller, étudie le pouvoir réducteur dans la fraction wolphramique du sang.

L. N. Lapin [5] détermine le pouvoir réducteur du sang désalbuminé, en oxydant celui-ci avec une solution alcaline de permanganate.

I. Claudatus-A. Scorpan [6] donnent un procédé simple et précis pour le dosage du pouvoir réducteur dans le matérial biologique.

La littérature ne nous offre jusqu'à présent aucune étude sur le dosage du pouvoir réducteur du vin.

Or, le fait de connaître le pouvoir réducteur du vin présente, à notre avis du moins, une double importance, vu que d'abord, le chiffre qui représente ce pouvoir nous donne de précieuses indications sur la valeur alimentaire du vin, et qu'en second lieu, la même chiffre nous donne des indications sur la valeur du non-dosé du vin.

Nous nous proposons donc d'aborder l'étude de ce sujet, tout d'abord, par la mise au point d'une technique à la fois simple et précise, pour le dosage du pouvoir réducteur total du vin, et ensuite par l'établissement de l'indice calorique de quelques vins naturels de Roumanie.

Pour le dosage du pouvoir réducteur total du vin, nous appliquons la méthode Claudatus-Scorpan, employée en Chimie Biologique.

Le principe de la technique que nous proposons pour le dosage du pouvoir réducteur total du vin, est basé sur la propriété qu'a l'acide iodique, dans un milieu d'acide sulfurique concentré ($d = 1.84$) et à une température de 200° C, d'oxyder complètement la substance organique. L'acide iodique met en liberté l'oxygène, d'après la réaction:

$$2\,IO_3H = I_2 + H_2O + 5O$$

D'où: $I = {}^5/_2\,O$, c'est-à-dire, un équivalent d'iode correspond à 5 équivalents d'oxygène.

On distille l'iode mis en liberté, dans une solution d'iodure de potassium 5% et ensuite on titre avec du thiosulfate de sodium

[5] Biochem. Ztschr. **256**, 1—3, 20 (1932).

[6] Soc. de Biolog.

n/100. La quantité d'iode obtenue nous indique la quantité d'oxygène consommée par la substance analysée.

L'appareillage: 1. Tubes à bulle; Par des tubes en verres longs de 15 cmc. et ayant un diamètre de cca. 1 cm., on souffle une bulle de cca. 10 cmc.

2. Appareil de distillation, confectionné en verre de Yena ou de Pyrex (voir la figure).

3. Microburette de cca. 5 cmc., divisée à 0.01 cmc.

Réactifs: 1. Acide sulfurique concentré (d = 1.84).

2. Iodate ou biiodate de potassium — pro analysi —.

3. Solution d'iodure de potassium 5%.

4. Solution de thiosulfate de sodium n/100. On prépare cette solution de la manière suivante: on prend 25 gr. thiosulfate de sodium, on les solve dans un litre d'eau distillée et decarbonatée. On prend de cette solution 100 cmc., dans un ballon jaugé de 1000 cmc., et on complète au signe avec de l'eau distillée et decarbonatée. Pour établir le titre de cette solution, on pèse exactement 0.3567 gr. d'iodate de potassium — IO_3K — pro analysi —, on les amène dans un ballon jaugé de 1000 cmc. et on complète au signe avec de l'eau distillée. On prend, de cette solution, 5 cmc. qu'on amène dans e ballon de l'appareil de distillation,

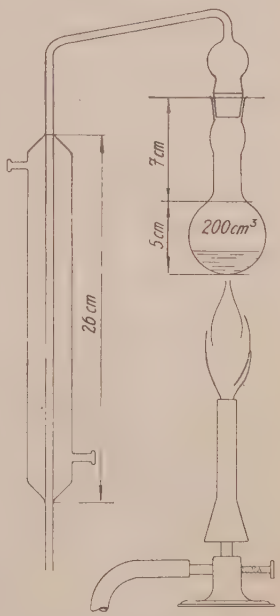

Fig. 1.

on ajoute 5 cmc. d'iodure de potassium 5% et 3 cmc. d'acide sulfurique conc.; on distille et on capte l'iode dans de l'iodure de potassium 5%, en suivant pour cela le procédé que nous indiquons au dosage.

On titre l'iode avec du thiosulfate de sodium, ayant comme indicateur, une solution fraîche d'amidon. Le facteur de la solution de thiosulfate est donné par la formule:

$$f = \frac{\text{nombre cmc. iodate n/100}}{\text{nombre cmc. thiosulfate}}$$

Dans le cas de biiodate, pour la préparation d'une solution de biiodate n/100, on pèsera exactement 0.6499 gr. biiodate et on procèdera ensuite comme plus haut.

5. Solution fraîche d'amidon 1%.

Mode opératoire: On prend 1 cmc. de vin, dans un ballon jaugé de 10 cmc. et on complète au signe avec de l'eau distillée. On agite, et ensuite avec une micropipette graduée à 0.01 cmc., on prend 0.1 cmc. de cette solution et on le porte quantitativement dans un tube à bulle. On ajoute, à l'aide d'un petit tube Pregl, cca. 0.2 grammes biiodate ou iodate de potassium et 3 cmc. d'acide sulfurique conc., tout en ayant le soin de ne pas laisser des cristaux sur les parois du tube. On ferme le tube à la flamme et ensuite le met dans une étuve où l'y maintient pendant un demi-heure, à la température constante de 200° C.

Après on le laisse refroidir, on chauffe la partie éffilée du tube à la flamme pour en egaler les pressions et on l'ouvre ensuite à la lime. On verse le contenu du tube quantitativement, dans le ballon de l'appareil de distillation dans lequel on a mis préalablement 50 cmc. d'eau distillée et un tube capillaire fermé aux extraimités pour en régulariser la distillation. On lave le tube, trois fois, avec de l'eau distillée, que l'on verse dans le même ballon de distillation et on monte l'appareil de distillation ainsi comme nous indiquons dans la figure. Dans un petit Erlenmayer, on met 10 cmc. d'iodure de potassium 5%. On distille jusqu'à l'élimination complète de l'iode, et l'iode mis en liberté, on le capte dans la solution d'iodure de potassium 5%. Pour éviter les pertes d'iode, on doit observer que l'extremité du réfrigérent soit plongée dans la solution d'iodure de potassium. De même, il faut prendre garde de ne pas laisser des cristaux d'iode sur les parois du tube du réfrigérent, les cristaux devant être complètement entrainés dans la solution d'iodure de potassium.

On titre ensuite, avec du thiosulfate de sodium n/100, jusqu'à la nuance jaune pâle; on ajoute en ce moment 1 cmc. d'amidon et on continue la titration jusqu'au virage du bleu à l'incolore.

On doit faire toujours l'examen à blanc en s'y prenant éxactement comme si on avait a doser le pouvoir réducteur le nombre

de cmc. de thiosulfate de sodium n/100 utilisés pour l'examen à blanc, sera déduit du nombre de cmc. pris pour le dosage du pouvoir réducteur. Ce n'est qu'après cette opération que l'on pourra faire le reste du calcul.

Pour avoir la valeur du pouvoir réducteur total du vin, calculée en grammes d'oxygène par litre de vin, on appliquera la formule suivante:

$$Pr. = 40 \times n \times f, \text{ où}$$

n = le nombre de cmc. de thiosulfate de sodium utilisé au titrage.
f = le facteur du thiosulfate, pour l'amèner à n/100 précis.

Pour avoir la valeur alimentaire du vin, valeur que nous avons dennommée „l'indice calorique" exprimée par le nombre de grandes calories, par litre de vin, on appliquera la formule suivante

$$Ic. = Pr. \times 3.353, \text{ où}$$

Pr. = 40 × n × f = le pouvoir réducteur du vin, exprimé en grammes d'oxygène nécessaires pour la combustion complète d'un litre de vin dans l'organisme humain.

L'indice calorique détermine la qualité d'un vin.

En effet, plus un vin est de qualité supérieure, plus son indice calorique est élevé.

Dans l'analyse courante d'un vin, on exprimera le pouvoir réducteur total, par les deux formules indiquées plus haut, la première servant à l'établissement de la valeur du non-dosé du vin, et la seconde, pour calculer l'indice calorique du vin.

Dans le tableau suivant, nous donnons la valeur du pouvoir réducteur total et de l'indice calorique de quelques vins naturels de Roumanie, en appliquant la téchnique que nous venons de proposer.

Tableau.

No. d'ordre	Nature du vin	Pouvoir réducteur en gr. oxygène par litre de vin	Indice calorique
1.	Blanc fetească	251.17	842.20
2.	Blanc riessling	242.65	817.00
3.	Blanc supérieur	239.14	801.80
4.	Bordeaux	235.00	788.00
5.	Pinot noir	227.50	762.70
6.	Blanc	223.00	747.60
7.	Riessling	256.40	859.80

No. d'ordre	Nature du vin	Pouvoir réducteur en gr. oxygène par litre de vin	Indice calorique
8.	Bordeaux	225.60	756.40
9.	Blanc	181.25	607.70
10.	Crâmpoşie	358.30	1201.50
11.	Sauterne	191.75	643.00
12.	Fetească	199.30	668.20
13.	Bordeaux	201.90	677.00
14.	Bordeaux	277.90	931.70
15.	Riessling	266.60	893.90
16.	Blanc supérieur	196.25	658.10
17.	Rouge	243.28	815.70
18.	Blanc supérieur	220.70	740.10
19.	Blanc fetească	211.30	708.50
20.	Rouge	155.00	521.00
21.	Crâpoşie	167.30	561.00
22.	Bordeaux	236.50	793.00
23.	Noir	176.30	591.30
24.	Rouge	151.10	506.80
25.	Blanc	177.50	595.10
26.	Frontignan	264.00	885.00
27.	Sauterne	217.00	727.50
28.	Blanc grasă	189.90	636.70
29.	Blanc Chablis	204.90	687.10
30.	Blanc fetească	278.00	932.13
31.	Frontignan	272.40	913.36
32.	Pinot noir	298.00	999.19
33.	Riessling	245.60	823.50
34.	Blanc tămâioasă	330.00	1095.46
35.	Blanc supérieur	246.80	827.52
36.	Blanc fetească	229.20	768.51
37.	Bordeaux	434.80	1457.88
38.	Pinot noir	276.80	928.11
39.	Blanc fetească	257.20	862.39
40.	Pinot noir	310.00	1039.43
41.	Bordeaux	309.20	1036.75
42.	Riessling	262.00	878.49
43.	Blanc supérieur	254.40	853.00
44.	Tămâioasă	278.80	934.82
45.	Blanc supérieur	265.20	889.22
46.	Pinot noir	360.40	1208.42
47.	Fetească	400.80	1343.88
48.	Bordeaux	200.80	673.28
49.	Riessling	325.60	1091.74
50.	Pinot noir	298.00	999.19

La Valeur du Non-dosé du Vin.

Par

Gh. Ghimicescu.

Laboratoire d'Hygiène Oradea-Roumanie.

(Eingelangt am 22. Mai 1937.)

Sous la dénommination de non-dosé du vin, on entend la valeur des substances organiques encore inconnues, d'un litre de vin, exprimée en grammes oxygène nécessaire pour leur complète oxydation.

La notion de non-dosé du vin est tout à fait récente, ce qui fait que la bibliographie sur ce sujet soit inéxistente. Cette notion a été utilisée en chimie biologique par la détermination de la valeur du non-dosé du sang et de l'urine.

La connaissance de la valeur du non-dosé du vin implique d'une part, la connaissance du pouvoir réducteur total du vin, et d'autre part, la connaissance du pouvoir réducteur spécifique de toutes les substances connues du vin.

Pour le calcul du pouvoir réducteur spécifique des substances connues du vin nous procéderons de la façon suivante: considérons une substance de formule générale $C_xH_yO_zN_w$ et poids moléculaire P_m, qui par combustion complète donne comme derniers produits d'oxydation: CO_2, H_2O, et NH_3.

La formule $C_xH_yO_zN_w$, devient en ce cas: $C_xH_s(H_2O)_z(NH_3)_w$ où: $s = y - (2z + 3w)$. En tenant compte du fait que les termes $(H_2O)_z$ et $(NH_3)_w$ sont complètement oxydés, et ils ne nous intéressent donc plus, la formule ci dessus devient: C_xH_s, où $s = y - (2z + 3w)$. Pour l'oxydation d'une mollécule-gramme du corps à la formule C_xH_s, nous avons besoin de $(4x - s)$ équivalents d'oxygène.

Pour l'oxydation d'un gramme de substance, nous avons besoin donc de $\left(\frac{4x + s}{P_m}\right)$ équivalents d'oxygène.

Remplaçant le $-s-$ par la valeur donée plus haut, nous avons: $P_r = \frac{4x + y - (2z + 3w)}{P_m}$ (1) formule qui nous indique, théori-

quement, le pouvoir réducteur d'une substance dont le pond moléculaire et nombre d'équivalents nous sont connus.

En exprimant le nombre d'équivalents d'oxygène en grammes oxygène, pour découvrir le pouvoir réducteur spécifique d'une substance, nous appliquons la formule:

$$P_r = \frac{[4x + y - (2z + 3w)] \cdot 8}{P_m},$$

qui nous indique la quantité d'oxygène exprimée en grammes, nécessaire pour la complète combustion d'un gramme de substance connue.

Une fois connues celles de plus haut, pour le calcul du non-dosé du vin, il nous reste maintenant à connaître les proportions dans lesquelles entrent dans la composition du vin les diverses substances connues qui ont la propriété de consommer de l'oxygène.

Pour atteindre ce but nous donnerons en principe seulement les méthodes utilisées par nous pour les divers dosages:

1. La microméthode pour le dosage du pouvoir réducteur total du vin (1), basée sur la propriété de l'acide iodique, en milieu d'acide sulfurique, et à 200° C, d'oxyder complètement la substance organique en de CO_2, H_2O et NH_3; l'iode mis en liberté, on distille dans une solution de iodure de potassium et puis on titre avec de thiosulfate de sodium n/100.

2. La microméthode pour le dosage de l'acide lactique dans le vin (2), qui consiste dans l'isolement de l'acide lactique à l'état de lactate de baryum, soluble dans l'alcool de 80°, sa transformation par calcination en carbonate de baryum, qu'on reprend avec de l'acide sulfurique n/50, et le titrage de l'excès de celui ci avec du $Ba(OH)_2$, à l'abri du CO_2, en employant un système spécial, avec le rouge de methyle comme indicateur.

3. Microdosage colorimétrique de l'acide malique dans les vins (3), dont le principe consiste dans la séparation de l'acide malique sous forme de malate de baryum insoluble dans l'alcool de 70° et le dosage colorimétrique de l'acide malique mis en liberté, à l'aide du réactif Pinerua, quand on obtient une coloration stabile orange, proportionnelle à la quantité d'acide malique; on emploie le colorimètre Autenrieth à étalon fixe.

4. Microdosage colorimétrique de l'acide tartrique

total du vin (4), dont le principe consiste en la précipitation de l'acide tartrique total du vin à l'état de bitartrate de potassium et le dosage colorimétrique de l'acide tartrique, à l'aide de métavanadate de sodium, quand on obtient une coloration orange proportionnelle à la quantité d'acide tartrique; on emploie aussi le colorimètre AUTENRIETH à etalon fixe.

5. Microdosage colorimétrique de la glycérine dans le vin (5) basée sur le principe de l'oxydation de la glycérine avec de l'eau bromée saturée et le dosage colorimétrique à l'aide d'une solution de pyrocatechine, quand on obtient une coloration violette très stabil et proportionnée à la quantité de glycérine du vin.

6. Microdosage de l'acide sulfureux total du vin (6), dont le principe consiste dans la distillation, en un appareil spécial et l'entrainement, par un courant d'hydrogène, de l'acide sulfureux total contenu en 5 cmc. de vin, et la captation de cet acide dans une solution de KOH qui empèche la formation de la sulfit aldéhyde. On verse ensuite dans une solution d'iode n/50 acidullée par de l'acide sulfurique et on titre l'excès d'iode avec une solution de thiosulfate de sodium n/100, l'amidon servant d'indicateur.

7. Dosage de l'alcool, qui on fait par la prise de la densitée du distillat du vin à 15° C.

8. Microdosage des acides volatils dans le vin (7), dont le principe consiste en l'entrainement des acides volatils du vin par un courant de vapeur d'eau, à l'aide d'un appareil spécial, et la titration de ces acides volatils récoltés, avec une solution de $Ba(OH)_2$, en l'absence du CO_2, d'après un système spécial, ayant comme indicateur le rouge de méthyl.

9. Microdosage des sucres dans le vin (8), dont le principe consiste en la précipitation de l'oxyde cuivreux et le titrage de celuici avec de permanganate n/25.

10. Microdosage du fer ferreux dans le vin (9), déduit par la différence entre le fer total et le fer ferrique.

Nous tenons a mentionner le fait que, autre les substances connues du vin, capales de s'oxyder, dont les méthodes nous les avons rappelées plus haut, il y en a d'autres encore, comme: l'acide succinique, l'acide citrique, le tanine, l'aldéhyde, colorants, etc., mais qui ont été négligées par nous, en les considérant faire

partie de la valeur du non-dosé, n'ayant pas encore mises au point des méthodes absolument précises.

Grace à ce fait, la valeur du non-dosé que nous donnerons, sera plus grande que celle réelle.

En apliquant la formule (1) aux diverses substances connues du vin, nous obtiendrons les pouvoirs réducteurs P_r spécifiques de ces substances, c'est-à-dire la quantité d'oxygène nécessaire pour la combustion complète d'un gramme de cette substance, valeur que nous consignons dans le tableau suivant:

Tableau.

Nr. d'ordre	La dénommination de la substance	La formule $C_x H_x O_z N_w$	P_m	La valeur de E	La valeur de P_r
1.	Alcool	C_2H_6O	46.05	12	2.084
2.	Glycérine	$C_3H_8O_3$	92.06	14	1.201
3.	Acide acetique	$C_2H_4O_2$	60.03	8	1.066
4.	Acide lactique	$C_3H_6O_3$	90.05	12	1.066
5.	Acide tartrique	$C_4H_6O_6$	150.05	10	0.533
6.	Acide malique	$C_4H_6O_5$	134.05	12	0.716
7.	Acide citrique	$C_6H_8O_7$	210.05	18	0.685
8.	Acide succinique	$C_4H_6O_4$	118.05	14	0.949
9.	Tanine	$C_{76}H_{52}O_{122}$	2916.00	112	0.307
10.	Sucres	$C_6H_{12}O_6$	198.11	24	0.969
11.	Fer ferreux	Fe	55.84	3	0.429
12.	Acide sulfureux	SO_2	64.06	2	0.249

En tenant compte des valeurs de P_r données par le tableau ci-dessus, pour le calcul des pouvoirs réducteurs spécifiques des différentes quantités avec lesquelles entrent ces substances dans la composition d'un vin, nous ferons les suivants produits:

grammes alcool $‰ \times 2.084$.
grammes glycérine $‰ \times 1.201$.
grammes acides volatils (SO_4H_2 ‰) $\times 0.61 \times 1.066$.
grammes acide lactique $\times 1.066$.
grammes acide tartrique total (bitartrate ‰) $\times 0.79 \times 0.533$.
grammes acide malique $‰ \times 0.716$.
grammes acide citrique $‰ \times 0.685$.
grammes acide succinique $‰ \times 0.949$.

grammes sucres $^0/_{00} \times 0.969$.
grammes tanin $^0/_{00} \times 0.307$.
grammes fer ferreux (Fe $^0/_{00}$) $\times 0.429$.
grammes acides sulfureux total (SO_2 $^0/_{00}$) $\times 0.249$.

Ayant obtenues les produits ci-dessus, nous les additionnerons et la somme obtenue nous la déduirons de la valeur du pouvoir réducteur total du vin. Le résultat obtenu représente la valeur du non-dosé.

Dans la suite, nous donnons la valeur du non-dosé de quelques vins naturels roumains.

Tableau.

No. d'ordre	Nature de vin	Le pouvoir réducteur	La valeur du non-dosé
1.	Vin rouge	351.17	97.35
2.	Vin bordeaux	277.90	99.40
3.	Vin rouge commun	155.00	39.15
4.	Vin blanc grasă	189.90	10.21
5.	Vin rouge commun	177.50	48.80
6.	Vin riessling	266.60	75.00
7.	Vin blanc	269.59	22.91
8.	Vin blanc	259.44	11.96
9.	Vin blanc	247.03	6.26
10.	Vin bordeaux	235.00	28.21
11.	Vin blanc sup.	220.70	11.59
12.	Vin frontignan	264.00	36.55
13.	Vin bordeaux	236.50	27.75
14.	Vin blanc fetească	199.30	11.80
15.	Vin bordeaux	201.90	43.87
16.	Vin crămpoşie	167.30	13.76
17.	Vin blanc sup.	196.25	26.55
18.	Vin noir	176.30	22.85
19.	Vin blanc fetească	211.30	19.73
20.	Vin blanc	223.00	31.89
21.	Vin riessling	256.00	27.41
22.	Vin bordeaux	225.00	41.00
23.	Vin blanc	181.25	31.92
24.	Vin blanc fetească	278.00	47.72
25.	Vin frontignan	272.40	58.40
26.	Vin pinot noir	298.00	96.18
27.	Vin riessling	245.60	46.61

Bibliographie.

1. Gh. Ghimicescu, Mikrochemie, **22**, 201 (1937).
2. Gh. Ghimicescu, Annales scientifiques de l'Université de Iassy, t. XXI, fasc. 1—4, pag. 315.
3. Gh. Ghimicescu, Ibidem, pag. 321.
4. Gh. Ghimicescu, Ibidem, pag. 326.
5. Gh. Ghimicescu, Ibidem, pag. 346.
6. C. Şumuleanu-Gh. Ghimicescu, Ibidem, 377.
7. Gh. Ghimicescu, Ibidem, 306.
8. Gh. Ghimicescu, Mikrochemie **22**, 201 (1937).
9. Gh. Ghimicescu, Mikrochemie **22**, 208 (1937).

Le Micro-dosage Colorimétrique de l'Alcool dans la Bière.

Par

Gh. Ghimicescu.

Laboratoire d'Hygiène Oradea-Roumanie.

(Eingelangt am 22. Mai 1937.)

Habituellement, pour le dosage de l'alcool dans la bière, on utilise la méthode par distillation et la prise du poids spécifique du distillé.

En tenant compte du fait que la quantité d'alcool dans la bière est bien réduite par rapport à celle des autres liquides alcooliques, variant de 1.5 - 6 gr. alcool à 100 cmc. de bière, ainsi que du fait que la méthode par distillation et la prise du poids spécifique du distillé requiert en outre, un temps assez long pour son exécution, de grandes quantités de matérial, nous estimons qu'une méthode microchimique serait de beaucoup plus propre pour le dosage de l'alcool. Cette méthode aurait le grand avantage de ne pas nécessiter qu'une infime quantité de bière.

Pour atteindre ce but, nous nous sommes arrêtés au principe du dosage de l'alcool dans du matériel biologique, principe qui nous est donné par la technique de Nicloux.

En nous fondant sur ce principe nous avons réussi à mettre au

point une technique précise et commode pour le dosage de l'alcool dans la bière.

Le principe de la méthode que nous proposons, consiste dans l'oxydation de l'alcool avec du bicromate de potassium dans un milieu d'acide sulfurique, et la colorimétration de la coloration verte obtenue.

Réactifs: 1. Acide sulfurique conc. (d = 1.84) pro analysi. 2. Solution sulfurique de bicromate de potassium, préparée de la façon suivante: on pèse avec précision, 47.50 gr. bicromate de potassium préalablement fondu et finement divisé, on l'amène dans un ballon jaugé de 1000 cmc., on ajoute cca. 500 cmc. de l'eau distillée et 100 cmc. acide sulfurique conc.; après solution complète et refroidissement à 15°, on l'amène au signe avec de l'eau distillée.

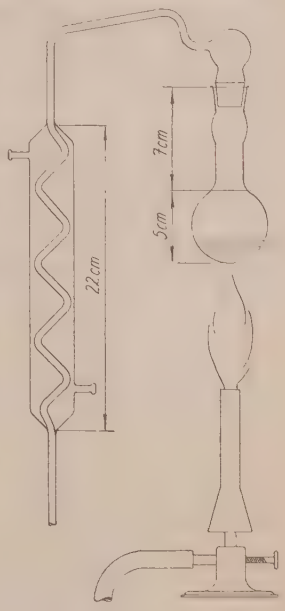

Fig. 1.

1 cmc. de cette solution correspond à 0.00125 cmc. alcool.

3. Solution étalon: On mesure très exactement, à l'aide d'une microburette vérifiée graduée à 0.01 cmc., 0.1 cmc. alcool absolu, on amène dans un ballon jaugé de 1000 cmc. et on complète au signe avec de l'eau distillée.

1 cmc. = 0.001 cmc. alcool.

Mode operatoire: 5 cmc. de bière de laquelle on a éliminé au préalable la plus grande partie du CO_2 par agitation, on les amène dans le ballon de l'appareil de distillation (voir la figure); on neutralise avec une solution de NaOH, on ajoute cca. 100 cmc. d'eau distillée, on monte l'appareil de la façon indiquée dans la figure et on distille en captant le distillé dans un ballon jaugé de 100 cmc. On refroidit à la température marquée sur le ballon et on complète au signe avec de l'eau distillée.

On agite bien et, de ce distillé, on prend 2 cmc. et on les amène quantitativement dans le tube à bulle (le même que celui utilisé

au dosage du pouvoir réducteur du vin): on ajoute 5 cmc. bicromate et en refroidissant puissamment à un courant d'eau et en agitant, on ajoute 5 cmc. d'acide sulfurique conc. On ferme le tube à la flamme et ensuite on le met dans un bain-marie bouillant où on le tient pendant 30 minutes."

Ensuite, on refroidit le tube à un courant d'eau, on rechauffe la partie effilée du tube à la flamme pour égaler les pressions et après, on l'ouvre à la lime.

On amène le contenu du tube quantitativement, par l'intermediaire de l'eau distillée, dans un ballon jaugé de 20 cmc., on complète au signe avec de l'eau distillée, on agite et on compare au colorimètre DUBOSQ à la solution étalon traitée de la même façon.

Pour plus d'objectivité et commodité, on recommande le colorimètre électrique Dr. B. LANGE, lorsque nous ne sommes plus obligés de travailler avec des solutions étalons, ayant un facteur fixé une fois pour toujours, par lequel on multiplie l'extinction lue, lorsque obtenons directement la quantité d'alcool dans 100 cmc. de bière.

Vérification de la méthode.

No. d'ordre	Nature de la bière	Alcool % d'après la méthode densimétrique	alcool % d'après notre méthode	Erreur %
1.	Bière „Dreher"	4.57	4.53	0.8
2.	Bière „Dreher"	5.57	5.58	0.2
3.	Bière „Dreher"	5.44	5.39	1.0
4.	Bière „Dreher"	4.83	4.82	0.3
5.	Bière „Casino"	3.88	3.87	0.4
6.	Bière „Casino"	4.35	4.30	1.3
7.	Bière „Casino"	4.75	4.77	0.4
8.	Bière „Casino"	5.07	5.00	1.4

Sul Riconoscimento Microchimico del Catione Rameico con Ammoniaca, con Acido Tartarico e Glucosio, con Ferrocianuro Potassico e con Ferrocianuro Potassico in Presenza di Ammoniaca.

Di

Selim Augusti.

Laboratorio chimico del R. Istituto Tecnico Commerciale Mercantile. Salerno.

(Eingelangt am 26. Mai 1937.)

I. Reazione con Ammoniaca.

E' noto che i soluti rameici danno, per addizione di ammoniaca, un precipitato azzurro-verdastro, chiaro, di sale basico [1], molto facilmente solubile in un eccesso del reattivo, dando un liquido intensamente colorato in azzurro, per formazione del catione cupriammonico [2]. La reazione è molto sensibile [3] e può servire al riconoscimento di quantità anche piccole di rame [4].

Nella presente nota riporto i risultati da me ottenuti nell'applicazione di detta reazione al riconoscimento microchimico del catione rameico [5].

[1] Secondo l'equazione: $2\,CuSO_4 + 2\,NH_4OH \longrightarrow (NH_4)_2SO_4 - Cu_2SO_4(OH)_2$.

[2] Secondo l'equazione: $Cu_2SO_4(OH)_2 - (NH_4)_2SO_4 + 6\,NH_3 \rightarrow 2\,[Cu(NH_3)_4]SO_4 \cdot 2\,H_2O$.

[3] La sensibilità della reazione è di 1 : 25.000 secondo Wagner [Z. analyt. Chem. **20**, 349 (1881)]; 1 : 100.000 secondo Will [Guareschi, Nuova Enciclopedia di Chimica, Utet, Torino, vol. 11, pag. 157]; 1 : 1.000.000 secondo Cooper [J. Soc. Chem. Ind. **5**, 38 (1906)]; 1 : 78.000 (per $CuSO_4$) secondo Horn e Blake [Amer. Chem. Journ. **36**, 516 (1906)].

[4] Se si opera in soluti di solfato di rame molto diluiti il massimo di sensibilità è di 1 grammaatomo di rame in 4996 litri, secondo Horn e Blake [Amer. Chem. Journ. **36**, 516 (1906)]. — Ma pur essendo la reazione molto sensibile non è specifica, poiché comune al catione Ni^{++}. Serve però molto bene in assenza di quest'ultimo.

[5] Questa reazione è già stata da me praticamente applicata per il riconoscimento microchimico del catione rameico nei colori minerali [S. Augusti, Metodo sistematico per il riconoscimento microchimico dei colori minerali. Nota II: colori azzurri e verdi, Mikrochemie **17**, 344 (1935)].

Per la esecuzione pratica della reazione microchimica consiglio la tecnica seguente: su piastrina di porcellana, una goccia del soluto in esame viene addizionata di una goccia di soluzione acquosa di ammoniaca: in presenza di catione rameico si osserva colorazione azzurra. Per soluzioni molto diluite conviene portare a secco, in un vetrino da orologio, una goccia del soluto rameico ed addizionare l'ammoniaca sul residuo ottenuto.

Per la determinazione della sensibilità ho preparato un soluto decinormale (N/10) di solfato di rame cristallizzato, $CuSO_4 . 5 H_2O$, e da questo, per successive diluizioni, soluti N/50, N/100, N/200.

La reazione è stata eseguita nel modo dianzi indicato, su di una goccia di soluto rameico, prelevata mediante una pipetta che dà 21 gocce per 1 cc. (1 goccia $= {}^1/_{21}$ cc. $= 0.047$ cc.).

I risultati ottenuti sono i seguenti:

Gocce	Cc.	Titolo soluto $CuSO_4 . 5H_2O$	Quantità di $CuSO_4 . 5H_2O$ gr.	Quantità di Cu++ gr.	1 goccia di soluto rameico + 1 goccia di ammoniaca	1 goccia di soluto rameico portata a secco. = Residuo + 1 goccia di ammoniaca. =
1	0,047	N/ 10	0,00059454	0,00015135	colorazione azzurra intensa; reazione nettissima	colorazione azzurra intensa, specie ai bordi della goccia. = = Reazione più netta della precedente
1	0,047	N/ 50	0,0001189	0,00003027	id.	id.
1	0,047	N/100	0,000059454	0,000015135	colorazione azzurra, molto pallida	colorazione azzurra lieve, ma netta, specie ai bordi della goccia
1	0,047	N/200	0,000029727	0,0000075675	—	colorazione azzurra, molto pallida, visibile ai bordi della goccia

Dai dati sopra riportati si rileva che la sensibilità-limite della reazione corrisponde al riconoscimento di mgr. $0.015 = \gamma\, 15$ di catione rameico, operando direttamente sul soluto rameico e di

mgr. 0.0075 = γ 7.5 di catione rameico, operando sul residuo della evaporazione del soluto rameico [6].

Da quanto ho potuto sperimentalmente osservare, il riconoscimento microchimico del catione rameico, mediante ammoniaca, può esser reso più sensibile se nella soluzione (ottenuta aggiungendo una goccia di ammoniaca ad una goccia di soluto rameico od al residuo della evaporazione di una goccia di soluto rameico) si immerge un piccolissimo fiocco di cotone bianco [7]. Il cotone assume una colorazione variabile dall'azzurro al verde, a seconda delle quantità di rame presente.

Risultato netto si ottiene operando con soluto di solfato di rame N/500 (corrispondente a $CuSO_4 . 5 H_2O$ gr. 0.00001189 ed a Cu^{++} gr. 0.000003027).

La sensibilità limite della reazione corrisponde in tal caso al riconoscimento di mgr. 0.003 = γ 3 di catione rameico [8].

II. Reazione con Acido Tartarico e Glucosio.

E' noto che trattando un soluto rameico con idrossido di sodio o di potassio, in presenza di acido tartarico, si ha un liquido colorato in azzurro intenso [9], che in presenza di un riducente, ad es. glucosio, dà a caldo un precipitato giallo [10], che diventa rosso all'ebollizione. E' noto ancora che la soluzione alcalina di un sale rameico, contenente acido tartarico, prende il nome di „liquido di FEHLING" e viene usata quale reattivo per numerose sostanze riducenti [11].

[6] EMICH descrive un metodo microchimico, mediante il quale, facendo uso di un capillare e sottoponendo all'esame microscopico, si riesce a svelare facilmente la presenza di γ 2 di catione rameico [F. EMICH, Mikrochemisches Praktikum. 2. Auflage. J. B. Bergmann, München, 1931, pag. 86].

[7] Occorre che il fiocco di cotone sia ben sgrassato in precedenza.

[8] La sensibilità in tal caso risulta di poco inferiore (3 γ) di quella corrispondente alla reazione microchimica indicata da EMICH (2 γ) (cfr. nota 6), ma presenta il vantaggio, rispetto a quella, di una maggiore semplicità e rapidità di esecuzione.

[9] Per formazione di un anione cupritartarico.

[10] Il precipitato è costituito da ossido rameoso.

[11] Il reattivo di FEHLING consta praticamento di due soluzioni A e B, che vengono mescolate in parti uguali, al momento dell'uso. La soluzione A contiene gr. 34,639 di solfato di rame cristallizzato in cc. 500 di acqua; la soluzione B contiene gr. 173 di tartrato sodico-potassico (sale di Seignette) e gr. 52 di idrossido di sodio in cc. 500 di acqua.

Schenk[12] ha utilizzato la reazione reciproca del Fehling per il riconoscimento del catione rameico. Secondo Schenk[13] la reazione va condotta nel modo seguente: a circa cc. 10 del soluto rameico si aggiunge una goccia di soluzione di tartrato sodico-potassico[14], indi 4—5 gocce di glucosio e dopo due o tre minuti di agitazione si pone a bagno d'acqua bollente: precipitato rosso[15].

Ho sottoposto a controllo la reazione sopra indicata, ottenendo risultati nettamente positivi. Ottimi risultati ho ottenuto operando in provetta da centrifuga e quindi sottoponendo a centrifugazione per raccogliere il precipitato.

Ho quindi pensato di utilizzare detta reazione per il riconoscimento microchimico del catione rameico. Dopo varie prove eseguite, ritengo che la reazione possa praticamente eseguirsi nel modo seguente: in un vetrino portaoggetti a goccia[16], una goccia del soluto in esame viene addizionata di una goccia di soluzione alcalina di tartrato sodico-potassico[17] e quindi di due gocce di una soluzione di glucosio all' 1%. Si espone il vetrino ai vapori dell' acqua bollente per alcuni minuti: in presenza di rame si ottiene un precipitato rosso, più o meno intenso[18]. Lasciando in riposo per qualche ora, il precipitato si deposita, diventando molto più nettamente visibile, specie su fondo bianco.

Per la determinazione della sensibilità mi sono servito di soluti di solfato di rame rispettivamente N/10, N/100, N/200, N/500.

La reazione è stata eseguita, nel modo dianzi indicato, su di una goccia di soluto rameico, prelevata mediante una pipetta che dà 21 gocce per 1 cc. (1 goccia = $^1/_{21}$ cc. = 0.047 cc.).

I risultati ottenuti sono i seguenti:

[12] Centralbl. 1, 1233 (1913).

[13] cfr. P. Falciola, Trattato di Chimica Analitica Qualitativa. Ist. Editoriale Scientifico, Milano, 1919, vol. I, pag. 182.

[14] Se il soluto è acido occorre l'aggiunta di una quantità di tartrato sodico-potassico necessaria per la neutralizzazione.

[15] Secondo Schenk (l. c.) la sensibilità della reazione è di 1 : 20.000.

[16] Il vetrino a goccia è simile ad un comune vetrino portaoggetti, ma con una cavità al centro.

[17] Conviene utilizzare la soluzione B del reattivo di Fehling (cfr. nota 11).

[18] In assenza di rame la soluzione assume una colorazione gialla lievissima, ma non si forma mai un precipitato.

Gocce	Cc.	Titolo soluto $CuSO_4 . 5H_2O$	Quantità di $CuSO_4 . 5H_2O$ gr.	Quantità di Cu++ gr.	Risultato della reazione
1	0,047	N/ 10	0,00059454	0,00015135	Precipitato rosso-bruno, nettissimo
1	0,047	N/100	0,000059454	0,000015135	Precipitato rosso-chiaro, netto
1	0,047	N/200	0,000029727	0,0000075675	Precipitato rossastro, netto
1	0,047	N/500	0,00001189	0,000003027	Precipitato rossastro, molto pallido, ma nettamente percepibile, specie dopo qualche ora di riposo

Dai dati sopra riportati si rileva che la sensibilità-limite della reazione corrisponde al riconoscimento di mgr. $0.003 = \gamma\, 3$ di catione rameico. La sensibilità della reazione risulta quindi superiore a quella corrispondente alla reazione con ammoniaca e pari a quella con ammoniaca, in presenza di cotone.

III. Reazione con Ferrocianuro Potassico.

E' noto che i sali rameici, in soluti neutri o acidi, danno con ferrocianuro potassico un precipitato rosso-bruno, amorfo, di ferrocianuro rameico [19], insolubile in acido cloridrico diluito, solubile in ammoniaca [20], decomponibile dagli idrossidi alcalini [21]. Se il soluto è molto diluito, in ambiente acido, si ha solo una colorazione rosso-bruna o rossastra [22], dovuto alla formazione di ferrocianuro di rame colloidale. Introducendo il reattivo in polvere grossolana nel soluto rameico, ciascun granulo si circonda di un alone rossastro [23]. Poiché questa reazione è una delle piu comunemente adoperate per il riconoscimento del catione rameico, anche in analisi microchimica [24], ho voluto controllarne la sensibilità.

[19] Secondo l'equazione: $2\ Cu^{++} + [Fe(CN)_6] \longrightarrow Cu_2[Fe(CN)_6]$.

[20] Con formazione di un liquido colorato in azzurro.

[21] Con formazione di idrossido rameico azzurro, $Cu(OH)_2$, che per ebollizione si trasforma nell'ossido nero CuO.

[22] THOMAS et CARPENTIER, Comptes Rendues des séances de l'Académie des Sciences **173**, 1084 (1921).

[23] KRAL, Jahresberichte 2654 (1894); MOLDENHAUER, Chem. Zeit. **13**, 1220 (1889).

[24] Trovasi infatti riportata in parecchi testi e note originali, in cui si tratti di ricerca microchimica del rame.

Praticamente ho seguito la tecnica seguente: su piastrina di porcellana, una goccia del soluto in esame viene addizionata di un frammento di ferrocianuro potassico: in presenza di catione rameico si forma un precipitato rosso-bruno od un alone rossastro intorno al frammento di ferrocianuro, a seconda delle quantità di rame presenti nel soluto in esame.

Per la determinazione della sensibilità mi sono servito di soluti di solfato di rame, rispettivamente N/10, N/100, N/500, N/1000.

La reazione è stata eseguita, nel modo dianzi indicato, su di una goccia di soluto rameico, prelevata mediante una pipetta che dà 21 gocce per 1 cc. (1 goccia $= {}^1/_{21}$ cc $= 0.047$ cc.).

I risultati ottenuti sono i seguenti:

Gocce	Cc.	Titolo soluto $CuSO_4 . 5H_2O$	Quantità di $CuSO_4 . 5H_2O$ gr.	Quantità di Cu++ gr.	Risultato della reazione
1	0,047	N/ 10	0,00059454	0,00015135	Precipitato rosso-bruno, abbondante. Reazione nettissima
1	0,047	N/100	0,000059454	0,000015135	id.
1	0,047	N/500	0,00001189	0,000003027	Alone rossastro intorno al ferrocianuro. Reazione molto netta
1	0,047	N/1000	0,0000059454	0,0000015135	Colorazione rossastra intorno al ferrocianuro, lieve, ma nettamente visibile

La sensibilità-limite della reazione, come si osserva dai dati sopra riportati, corrisponde al riconoscimento di mgr. $0.0015 = \gamma\ 1.5$ di catione rameico.

Lucas[25] osserva che la reazione al ferrocianuro potassico, eseguita macrochimicamente, è dieci volte più sensibile di quella all'ammoniaca. Dai dati sopra riportati si rileva che tale rapporto (1 : 10) coincide perfettamente con quanto da me osservato nelle reazioni microchimiche: reazione all'ammoniaca sensibilità γ 15 Cu^{++}, reazione al ferrocianuro sensibilità γ 1.5 Cu^{++}.

[25] Bull. Soc. chim. France **19**, 815 (1898).

IV. Reazione con Ferrocianuro Potassico, in Presenza di Ammoniaca.

Se si fa reagire un soluto ammoniacale, diluito, di un sale di rame con ferrocianuro potassico si osservano al microscopio, dopo l'evaporazione dell'ammoniaca, dei cristalli gialli non sempre ben definiti (rombi, lamelle quadrate), spesso aghiformi e riuniti a fasci, di ferrocianuro di rame ammoniacale[26], che perdendo ammoniaca diventano rossastri e trattati con acido acetico si colorano in rosso-sangue[27].

Secondo BEHRENS[28] il limite di sensibilità della reazione corrisponde a mgr. 0.001 di Cu^{++}.

Io ho preso in esame questa reazione, allo scopo di studiarne le condizioni sperimentali più adatte al riconoscimento microchimico del catione rameico e di controllarne la pratica utilizzazione.

Dalle prove praticamente eseguite, ritengo che la reazione possa applicarsi nel modo seguente: su di un vetrino portaoggetti si addiziona ad una goccia del soluto in esame una goccia di ammoniaca ed un frammento di ferrocianuro potassico. Si lascia qualche minuto in riposo, quindi si osserva al microscopio, senza coprioggetti: in presenza di catione rameico si osservano i cristalli gialli caratteristici[29].

Per la determinazione della sensibilità, ho usato dei soluti di solfato di rame, rispettivamente N/10, N/100, N/500, N/1000, N/10.000.

La reazione è stata eseguita, nel modo dianzi indicato, su di una goccia di soluto rameico, prelevata mediante una pipetta che dà 21 gocce per 1 cc. (1 goccia $= {}^1/_{21}$ cc. $= 0.047$ cc.).

I risultati ottenuti sono i seguenti:

[26] In GUARESCHI, Enciclopedia di Chimica, vol. II, pag. 1073, si trova assegnata a questo composto la formula $Cu_2Fe(CN)_6 . NH_3 . H_2O$.

[27] GUARESCHI, Enciclopedia di Chimica, vol. XII, parte II, pag. 794.

[28] BEHRENS-KLEY, Mikrochemische Analyse, Voß, Leipzig, 1921.

[29] E' bene eseguire la reazione varie volte e controllare periodicamente al microscopio durante l'evaporazione dell'ammoniaca.

Gocce	Cc.	Titolo soluto $CuSO_4.5H_2O$	Quantità di $CuSO_4.5H_2O$ gr.	Quantità di Cu^{++} gr.	Risultato della reazione
1	0,047	N/10	0,00059454	0,00015135	Precipitato giallo-bruno, che all'aria diviene rosso-bruno. Al microscopio si notano bene i cristalli gialli, caratteristici, abbondanti, specie dopo riposo
1	0,047	N/100	0,000059454	0,000015135	Si forma lentamente un precipitato giallastro; netto dopo 10—15 minuti. Al microscopio cristalli gialli, caratteristici, abbondanti
1	0,047	N/500	0,00001189	0,000003027	Lievissimo precipitato giallastro. Al microscopio cristalli gialli, caratteristici, abbondanti
1	0,047	N/1000	0,0000059454	0,0000015135	Colorazione gialla. Al microscopio cristalli gialli, caratteristici, poco abbondanti, ma nettamente individuabili
1	0,047	N/10000	0,00000059454	0,00000015135	Nessuna reazione visibile ad occhio nudo. Al microscopio pochi cristalli gialli, caratteristici, nettamente individuabili (specie portando a secco la goccia del soluto rameico prima dell'aggiunta del reattivo).

Dai dati sopra riportati si rileva che la sensibilità-limite della reazione corrisponde al riconoscimento di mgr. $0.00015 = \gamma\ 0.15$ di catione rameico [30].

Questa reazione risulta quindi dieci volte più sensibile di quella corrispondente con solo ferrocianuro di potassio (senza ammoniaca) e presenta il vantaggio di un'osservazione microscopica di cristalli caratteristici, mentre la prima è basata solo sulla formazione di un precipitato.

Riassumendo le sensibilità limiti delle reazioni sopra indicate per il riconoscimento microchimico del catione rameico sono le seguenti:

[30] I valori da me osservati per la sensibilità della reazione corrispondono a quelli riportati dal BEHRENS.

Reattivo	Reazione	Sensibilità in γ	Osservazione
Ammoniaca	Colorazione azzurra intensa	15	direttamente sul soluto rameico
Ammoniaca	Colorazione azzurra intensa	7,5	sul residuo della evaporazione del soluto rameico
Ammoniaca, in presenza di cotone	Colorazione del cotone da azzurra a verde	3	
Acido tartarico + + glucosio	Precipitato rosso, a caldo	3	
Ferrocianuro potassico	Precipitato rosso-bruno	1,5	
Ferrocianuro, in presenza di ammoniaca	Precipitato rosso-giallastro o giallastro, che diviene rosso all'aria. Al microscopio cristalli gialli, caratteristici.	0.15	

Riassunto.

L'A. propone, per il riconoscimento microchimico del catione rameico, l'utilizzazione della nota reazione con ammoniaca (colorazione azzurra intensa) e della reazione con acido tartarico e glucosio (precipitato rosso, a caldo). Ne studia le condizioni sperimentali più adatte e ne determina le relative sensibilità. Prende inoltre in esame le reazioni microchimiche con ferrocianuro potassico (precipitato rosso-bruno) e con ferrocianuro potassico in presenza di ammoniaca (formazione di cristalli microscopici, gialli, caratteristici), ne controlla la sensibilità e ne studia le modalità più adatte alla loro pratica esecuzione.

Zusammenfassung.

Über den mikrochemischen Nachweis des Kupri-Kations mit Ammoniak, mit Weinsäure und Traubenzucker, mit Kaliumferrozyanid und mit Kaliumferrozyanid in Gegenwart von Ammoniak.

Die bekannte Reaktion der Kuprisalze mit Ammoniak (Blaufärbung) ist wenig empfindlich. Sie wird am besten mit dem Trokkenrückstand von einem Tropfen der zu untersuchenden Lösung ausgeführt. Sie kann aber empfindlicher gestaltet werden, wenn

man in die Lösung einen sehr kleinen Baumwollfaden eintaucht: Bei Gegenwart von Cu nimmt der Faden eine blaue bis grüne Färbung an. Ferner wurden die bekannten Reaktionen mit Weinsäure, Natronlauge und Traubenzucker (in der Wärme roter Niederschlag), mit Ferrozyanid (rotbrauner, amorpher Niederschlag) und mit Ferrozyanid und Ammoniak geprüft. Die letztgenannte Reaktion wird am besten so ausgeführt, daß man auf einem Objektträger zu einem Tropfen der zu prüfenden Lösung einen Tropfen Ammoniak und ein kleines Stück festes Kaliumferrozyanid hinzufügt. Man läßt einige Minuten stehen und beobachtet dann unter dem Mikroskop. Bei Gegenwart von Cu zeigen sich charakteristische gelbe Kristalle von Kupfer-Ammoniak-Ferrozyanid.

Die Empfindlichkeiten der genannten Reaktionen sind: Mit Ammoniak 7,5 γ Cu, Ammoniak mit einem Baumwollfaden 3 γ, mit Weinsäure und Traubenzucker 3 γ, mit Kaliumferrozyanid 1,5 γ, mit Kaliumferrozyanid und Ammoniak 0,15 γ.

Empfindlicher Nachweis von Schwefel durch nascierenden Wasserstoff.

Von

Erich Schröer.

Physikalisch-chemisches Institut der Universität Berlin.

(Eingelangt am 3. Juni 1937.)

Während die Reduzierbarkeit von Sulfiten, Thiosulfaten und ähnlichen Verbindungen durch nascierenden Wasserstoff zu Schwefelwasserstoff gut bekannt ist[1], scheint die gleiche Reduzierbarkeit von Sulfaten und Schwefelverbindungen überhaupt zur S^2-Stufe nur wenig oder so unzureichend[2] bekannt zu sein, daß sie analytisch nicht ausgewertet wurde.

[1] B. Waeser, Handb. d. Schwefelsäurefabrikation I, Braunschweig 1930, S. 513; W. Böttger, Die qualitative Analyse, Leipzig 1925, S. 332.

[2] So schreibt H. Remy in seinem Lehrbuch der anorganischen Chemie II, Leipzig 1932, S. 321: „Der aus verdünnter Schwefelsäure (und Zink) entwickelte Wasserstoff ist manchmal gleichfalls mit SO_2 und H_2S verunreinigt."

Da diese Reduzierbarkeit jedoch allgemein ist und mit kleinsten Mengen vor sich geht, wie aus den weiter unten beigebrachten Beispielen hervorgeht, so hat man ein empfindliches und einfaches Verfahren an der Hand, insbesondere Spuren von Schwefel und Schwefelverbindungen aufzufinden, sofern man eine Methode besitzt, die S^2-Stufe empfindlich nachzuweisen.

In den meisten Fällen erscheint die S^2-Stufe als Schwefelwasserstoff, bei geeigneter Ausführungsform als Merkaptan. Beide Verbindungen sind leicht, in geringsten Spuren und äußersten Verdünnungen erkennbar; Merkaptan am Geruch, Schwefelwasserstoff an einer charakteristischen cyanblauen Färbung, die er gerade in sehr geringer Menge der Wasserstofflamme erteilt und die sichtbar gemacht werden kann.

1. Dadurch, daß man das schwefelwasserstoffhaltige Gas mitten in eine Wasserstofflamme einführt; diese erhält dadurch einen cyanblauen Kern.

2. Dadurch, daß man die Probe wie eine MARSH'sche Arsenprobe anstellt, den Wasserstoff aus einer (Quarz-)Düse ausströmen läßt, entzündet und die Flamme gegen eine Porzellanschale schlagen läßt; bei größeren Mengen Schwefelwasserstoff hat die Flamme einen blauen Saum. Wenn man die Schale etwas auf die Flamme herabdrückt, so breitet sich ein blaues Leuchten auf der Schale aus, bei kleinen Mengen entsteht direkt über der Spitze ein scharf begrenzter, blau leuchtender Fleck an der Porzellanschale. — Die Lichtemission reicht in das U.-V. bis etwa 3000 Å. und besteht aus mindestens zwei Bandensystemen.

Über die der Leuchterscheinung zugrunde liegenden Vorgänge sind noch Untersuchungen im Gange, deren Ergebnis an anderer Stelle mitgeteilt werden wird. Hier sei nur so viel erwähnt, daß sie ähnlich wie sonst ein Flammensaum durch Strömungsgeschwindigkeit des Gases und Diffusionstiefe des Sauerstoffs zustande kommt, also an gewisse (vielleicht niedrige) Sauerstoffkonzentrationen gebunden ist; hierin besteht auch die Wirkung der auf die Flamme gedrückten Porzellanschale. Ferner sei erwähnt, daß die Erscheinung an eine ziemlich hohe Verdünnung des Schwefelwasserstoffs gebunden ist, denn bei größeren Konzentrationen erhält man, jedoch mehr am äußeren Flammenrand, die bekannte grün-blaue Färbung, mit der der Schwefelwasserstoff verbrennt.

Der Beweis, daß diese Erscheinung dem Schwefelwasserstoff zuzuschreiben ist, wurde dadurch erbracht, daß nur dieser dem Wasserstoff zugesetzt, der Flamme die charakteristische Eigenschaft verleiht. Der Zusatz von Kohlenwasserstoffen erzeugt eine Färbung, die nach einiger Übung mit der durch Schwefelwasserstoff erzeugten keinesfalls zu verwechseln ist, sowohl was die Farbe (grünblau), wie auch den Ort der Erscheinung (nicht an der Schale, sondern weiter nach außen gedrängt) anlangt.

Es hat sich gezeigt, daß von den beiden Möglichkeiten für die praktische Durchführung die Ausführung als MARSH'sche Probe sowohl einfacher wie auch schärfer ist. Hierbei ist es notwendig, daß bei kleinen Mengen die Beobachtung nicht am hellen Tageslicht, sondern in einer dunklen Zimmerecke, für sehr kleine Mengen in einem ganz dunklen Raum geschehen muß. Um nicht durch die Färbung der Flamme z. B. durch Natrium gestört zu werden, empfiehlt sich die Anwendung einer Quarzspitze. Nur in Zweifelsfällen wird man die Einführung des Gasstromes in eine Wasserstoffflamme vorziehen, die weniger empfindlich, aber durch andere färbende Beimengungen, wie Kohlenwasserstoffen, nicht gestört wird.

In Gegenwart von Alkohol, vielleicht auch Äthylen, ergeben sich bei einigen Schwefelverbindungen insofern Schwierigkeiten, als Merkaptan in merklichen Mengen oder sogar vorwiegend gebildet werden kann. Hierdurch wird die Schärfe des Nachweises durch die der Wasserstofflamme erteilten Färbung vermindert, jedoch kann bei der außerordentlichen Empfindlichkeit für den Merkaptan-Geruch auf dessen Feststellung ein ebenfalls sehr empfindlicher Nachweis begründet werden. — Im übrigen ist der Nachweis des Schwefels nach dieser Reduktionsmethode eindeutig. Jede Schwefelverbindung irgend einer Bindungsart, löslich oder unlöslich, gibt entweder die Färbung oder den Merkaptangeruch. Selen und Tellur scheinen die einzigen Elemente zu sein, die den Nachweis ernstlich beeinträchtigen. Selen gibt eine ähnliche, wenn auch nicht ganz analoge Reaktion: es erteilt der Flamme eine grün bis grünblaue, mehr von der Schale entfernte Färbung, außerdem ebenso wie Tellur eine Abscheidung elementaren Selens. Störend wirken ferner Arsen und Antimon etwas durch ihre elementare Abscheidung, ferner Kohlenwasserstoffe, die leicht flüchtig sind und mit rußen-

der Flamme brennen, wie z. B. Benzol; hier lassen sich jedoch leicht Vorrichtungen treffen, diese Schwierigkeit zu umgehen.

Experimentelle Beispiele.

Die zu den Versuchen verwendeten Reagenzien waren reinste Präparate, insbesondere das Zink (pro usu forensi) und die Salzsäure, die 20%ig angewendet wurde. Die Wasserstoffentwicklung muß so flott sein, daß eine wenigstens 2 mm hohe Flamme entsteht. — Im übrigen sei bemerkt, daß die Probe nicht besonders peinlich ist, die Spitze kann man von einem Versuch zum andern brauchen, ohne Fälschung befürchten zu müssen, wie abwechselnde Versuche, schwefelhaltig und blind, gezeigt haben; jedoch muß in bezug auf die Gefäße peinlich darauf geachtet werden, daß sie z. B. nicht mit Leitungswasser ausgespült werden.

1. Schwefelsäure: Lösung: 10 γ/ccm; Ausführung mit:

1 ccm = 10 γ }
0,5 ccm = 5 γ } positiv, noch im Hellen sichtbar.

Lösung: 2 γ/ccm; Ausführung mit:

1 ccm = 2 γ } positiv, Grenze der Beobachtbarkeit im
0,2 ccm = 0,4 γ } Hellen.

Lösung: 0,4 γ/ccm; Ausführung mit:

1 ccm = 0,4 γ } positiv; sichtbar nur noch in dunkler Zim-
0,5 ccm = 0,2 γ } merecke.
0,25 ccm = 0,1 γ Grenze der sicheren Reaktion.

2 a. Leitungswasser mit 32.5 mg SO_3/l, Ausführung mit:

0,03 ccm = 0,1 γ SO_3, stark positiver Ausfall bei Beobachtung in dunkler Zimmerecke.

2 b. Destilliertes Wasser: 3 ccm: gänzlich negativer Ausfall.

3. Thiosulfatlösung: Lösung: 100 γ/ccm; Ausführung mit:

1 ccm = 100 γ, positiv, im Hellen sichtbar.

Lösung: 1 γ/ccm; Ausführung mit:

1 ccm = 1 γ gerade noch sichtbar bei Tageslicht;
0,5 ccm = 0,5 γ } noch stark positiv bei Beobachtung in dunk-
0,1 ccm = 0,1 γ } ler Zimmerecke.

4. Bariumsulfat, wenige Körnchen, stark positiver Ausfall.

5. Elementarer Schwefel: Schwefelblumen, wenige Körnchen, stark positiver Ausfall.
Stangenschwefel: noch stark positiver Ausfall mit 20 γ.

6. Schwefelkohlenstoff: Lösung in Alkohol 1 : 500 (Volumen), Ausführung mit:

0,5 ccm = 1 mg: sehr intensiver Ausfall, sowohl bei Einführung in die Wasserstofflamme, wie gegen Porzellanschale.

0,2 ccm = 400 γ: nicht mehr so intensiv wie mit ½ ccm, jedoch noch deutlich.

0,1 ccm = 200 γ; gegen Porzellanschale noch sichtbar, nicht mehr sichtbar in der Wasserstofflamme.

Lösung 1 : 2500, Ausführung mit:

0,5 ccm = 200 γ } deutlich positiver Ausfall bei Beobachtung
0,2 ccm = 80 γ } in dunkler Zimmerecke.
0,1 ccm = 40 γ Grenze der sicheren Reaktion.

Bei der Einwirkung des nascierenden Wasserstoffs auf Schwefelkohlenstoff in alkoholischer Lösung kommt es teilweise zur Merkaptan-Bildung; es scheint, daß auf Grundlage der Beobachtung des Merkaptan-Geruchs die Empfindlichkeit der Reaktion sehr viel weiter getrieben werden könnte als mit der Flammenfärbung.

7. Thiophen: alkoholische Lösung 1 : 200; Ausführung mit:

0,5 ccm = 250 γ im Hellen noch beobachtbar,
0,1 ccm = 50 γ Grenze der im Hellen erkennbaren Reaktion.

Lösung 1 : 2000; Ausführung mit:

0,5 ccm = 25 γ } stark positiver Ausfall bei Beobachtung in
0,1 ccm = 5 γ } dunkler Zimmerecke.

Lösung 1 : 20.000; Ausführung mit:

0,2 ccm = 1 γ } noch deutlich positiv in dunkler Zimmerecke.
0,03 ccm = $^1/_6$ γ }

8. Schwefeldioxyd.

Die Untersuchung von Gasgemischen (Luft) mit kleinen Beimengungen schwefelhaltiger Gase (SO_2 und Leuchtgas) geschah in der nebenstehend skizzierten Apparatur, die in der vorgelegten Waschflasche mit Hilfe von Cadmiumacetatlösung oder Lauge eine Speicherung des entwickelten Schwefelwasserstoffs bezweckt. Im Falle der Cadmiumacetatlösung (auch andere, wie Cu, Pb, könnten natürlich verwendet werden) wird die Gegenwart von Schwefel direkt durch die eintretende gelbe Cadmiumsulfidfällung

sichtbar gemacht; die Vorlage von Alkali eignet sich besser für einen Nachweis des Schwefels in der vorbeschriebenen Art.

Gemisch: 250 ccm Luft mit 2,5 γ SO_2:
Cadmiumacetatvorlage stark getrübt durch CdS;
1000 ccm Luft mit 0,1 γ SO_2:
Cadmiumacetatvorlage noch deutlich getrübt;
1000 ccm Luft mit 0,1 γ SO_2:
$^1/_5$ der Vorlage = 0,02 γ SO_2: positiver Ausfall der Reaktion bei Beobachtung im Dunklen.

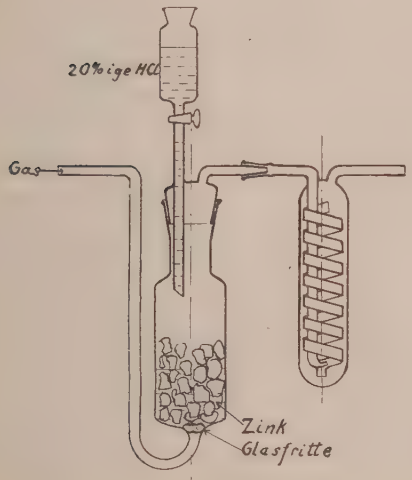

Abb. 1.

9. Schwefelverbindungen des Leuchtgases.

Wird der analoge Versuch mit Leuchtgas ausgeführt, so erscheinen die Schwefelverbindungen nicht vollständig als Schwefelwasserstoff; bei Anwendung von 500 ccm Leuchtgas war jedoch ein erheblicher Unterschied festzustellen zwischen einer Probe, die ohne Reduktion durch Cadmiumacetatlösung geleitet wurde und einer, bei der das Gas den Reduktor vorher passierte; während im ersten Falle keine sichtbare Sulfidfällung erfolgte, war sie im zweiten Falle sehr deutlich. Der organisch gebundene Schwefel wird also zum Teil in Schwefelwasserstoff überführt.

10. Blindversuch mit Luft.

In gleicher Weise wurden zweimal je 1 Liter Luft behandelt, es zeigte sich ein minimaler positiver Ausfall insofern, als an der Eintrittsöffnung für die Gase in der Waschflasche sich ganz geringe Cadmiumsulfidfällungen bildeten. Diese standen in keinem Vergleich mit den bei den SO_2-Versuchen erzeugten Niederschlägen, bezw. Trübungen. Sie dürften aus Spuren Schwefel der Salzsäure vielleicht auch des Zinks entstammen und als weiterer Beweis für die außerordentliche Empfindlichkeit der Probe gewertet werden.

Es wurden noch einige Versuche angestellt, die nicht in Einzelheiten angeführt werden sollen. So wurde z. B. beobachtet, daß aus Sulfocarbanilid der Schwefel nachweisbar ist, aus Eiweiß, und zwar aus einem so schwefelarmen, wie Gelatine: 1 ccm einer 1%igen Lösung gab einen ganz stark positiven Ausfall der Probe.

Aus den beschriebenen Versuchen ist mit Sicherheit anzunehmen, daß der neue Nachweis auf Schwefel jeder Bindungsart und Löslichkeit anwendbar ist [3]. Die Empfindlichkeit und die Bequemlichkeit dieser Reaktion dürfte erheblich größer als die der alten Heparreaktion sein und dicht an die der bekannten Jodazidreaktion heranreichen [4], bei größerer Allgemeinanwendbarkeit. Für den Nachweis geringster Mengen SO_2 in anderen Gasen wie z. B. Luft dürfte sie die derzeit überhaupt empfindlichste Methode darstellen, und daher nicht ganz ohne Bedeutung für Nachweis und Bestimmung von SO_2 z. B. zur Prüfung von Rauchschäden sein; die quantitative Ausgestaltung dürfte auf keine Schwierigkeiten stoßen, da die Methoden zur Bestimmung kleiner Sulfidmengen bekannt sind [5].

[3] Hierbei möchte ich auf eine, anscheinend auch wenig bekannte Möglichkeit hinweisen, unlösliche Sulfate, wie z. B. in Analysenrückständen, zu erkennen: man glüht am Magnesiastäbchen oder Platindraht direkt über dem Kegel der Flamme einige Zeit, vielleicht 20 Sekunden, läßt durch tieferes Einsenken in die kalte Zone abkühlen, entfernt dann ganz aus der Flamme und benetzt mit verd. Salzsäure. Man prüft sofort den Geruch; bei der großen Empfindlichkeit für Schwefelwasserstoff kann man noch sehr geringe Mengen als Sulfat identifizieren (Körnchen von ca. 20 γ); das nochmalige Einbringen in die Flamme zeigt u. U. an der Färbung gleich das Kation an.

[4] Die Daten dieser Reaktion siehe bei F. Feigl, Qualitative Analyse durch Tüpfelreaktionen, 2. Auflage, Leipzig 1935, S. 294, 305, 315, 357, 378, 419.

[5] S. bei H. ter Meulen und J. Heslnga, Neue Methoden der organisch-chemischen Analyse, Leipzig 1927, S. 29.

Mitteilungen über Vorträge mikrochemischen Inhalts etc.

Tagung der Societas Microchemica č. s. r.

Die SOCIETAS MICROCHEMICA C. S. R. in Prag hielt am 28. Mai 1937 in Brünn ihre Tagung ab, deren Programm 18 wissenschaftliche Vorträge umfaßte. Der Schriftführer der SOCIETAS MICROCHEMICA C. S. R., Herr Prof. Dr. I. Heyrovský, hat uns nachstehende Referate der abgehaltenen Vorträge in liebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellt.

Gesetzmäßigkeiten eines systematischen Aufbaus der Atomgruppen in der analytischen Chemie. J. V. Dubský. Unter Berücksichtigung der Salzbildenden Gruppen (— OH, — SH, — NH, = NOH, — COOH, — CSSH, — SO_2H, — SO_3H) und der Komplexbildenden Gruppen (— C = O ..., — C = S ..., — NH_2 ..., O = $\overset{\|}{N}$H ..., — N = O ..., $\overset{O}{\overset{\|}{N}}$ = O ...) wurden die folgenden Gesetzmäßigkeiten ausgesprochen:

1. Die gleichzeitige Gegenwart salzbildender und komplexbildender Atomgruppen (Acigruppen und Komplexgruppen).

2. Die Möglichkeit der Bildung 5- oder 6-gliedriger Ringe.

3. Das Erlangen einer geeigneten Koordination durch passende Kombination der Aci- und Zyklagruppen, um die geeignete Spezifität zu erzielen.

4. Geeignete Einordnung, bzw. Eingliederung der beiden die Spezifität bedingenden Gruppen, in entsprechenden aliphatischen, aromatischen, bzw. heterozyklischen Verbindungen.

5. Geeignete Substitution, um die geringste Löslichkeit und den intensivsten Farbeffekt der sich bildenden inneren Komplexsalze zu erzielen, bei gleichzeitiger Löslichkeit des Reagens.

6. Geeignete Erhöhung des Molekulargewichtes, um die größte Empfindlichkeit zu erzielen.

7. Der Einfluß des Lösungs-, bzw. Fällungsmilieu und der maskierenden Reagenzien.

Beitrag zur Mikrodichtebestimmung von Flüssigkeiten. E. Eigenberger. Auf dem Prinzip des Auftriebs beruhend, wurde ein Verfahren zur Ermittlung der Dichte leicht beweglicher Flüssigkeiten in geringen Substanzmengen entwickelt. Der Apparat hiefür, die Mikro-Auftriebswaage und die Anwendungsmöglichkeiten wurden kurz besprochen.

Étude critique de la détermination de l'azote à l'égard des besoins cliniques. A. F. Richter und M. Bureš. En étudiant les méthodes du dosage de l'azote total non protéique les auteurs ont trouvé que les méthodes de défération du serum et du sang par l'acide trichloracétique — même dans une dilution finale

de 1 : 41 — par l'acide tungstique, phosphotungstique, de plus par l'hydroxyde ferrique et aussi très approximativement par l'hydroxyde cuivrique sont équivalent à l'ultrafiltration faite à l'aide de cellophane. Nous avons différencié les méthodes, dont on se sert, d'après la quantité de la substance analysée nécessaire ainsi.

1. les macrométhodes qui exigent au moins 5 cmc de serum ou de sang (le macrokjeldahl, la méthode gazométrique dans l'appareil de FOIT).

2. les semiméthodes nécessitants 1 cmc pour l'analyse (le microkjeldahl, détermination iodométrique, l'aération de l'ammoniaque liberée dans une solution de 5‰ de l'acide borique et de plus la colorimétrie directe à l'aide de liqueur de NESSLER preparée selon la prescription de JENDRASSING et CLEGHORN).

3. les microméthodes. nécessitants 0,1—0,2 cmc de sang analysé. Le procédé de THORELL modifié par les auteurs donne des résultats tout à fait satisfaisants; par contre le microdosage iodométrique de RAPPAPORT et PISTINER donne des chiffres qui varient entre eux en proportion de ca. 20%.

On s'est rendu compte que le méthodes mentionnées ci-dessus sont en même temps simples et solides et faciles à exécuter.

Beitrag zur kolorimetrischen Bestimmung des Cholesterins im Blutserum. K. ŠELINK und R. NIEDERLAND. Die Verfasser beschäftigen sich mit Unregelmäßigkeiten der LIEBERMANN-BURCHARDT'schen Reaktion und betonen die Vorteile der sukzessiven Kolorimetrie einer und derselben Probe, mit deren Hilfe man den Kurvenverlauf, d. h. die Isotherme der L.-B. Reaktion veranschaulichen kann. Durch ein genaues Studium dieser Isothermen konnten die Verfasser die Variationen der Reaktion rechnerisch ausschalten, sodaß die kolorimetrische Mikromethode zur Bestimmung des Cholesterins im Blutserum konstante Resultate mit dem mittleren Fehler $\pm 0{,}75\%$ gibt.

Die Zusammensetzung der in der Mikroanalyse verwendeten Akridinkomplexe. A. LANGER. Durch die Analyse wurde festgestellt, daß die von A. MARTINI (Mikrochemie 8, 143 [1930]) angegebenen Formeln für einige Rhodanatokomplexe mit dem Akridin, nicht bestätigt werden konnten. Identische Zusammensetzung wurde beim Kobalt und Zink aufgefunden, wogegen beim Kupfer statt $Cu(SCN)_2(Akr.\ HSCN)_2$ eine Verbindung der Konstitution $CuSCN\,Akr.HSCN$ entstanden ist und beim Eisen nicht ein Diakridiniumpentarhodanid, sondern das Triakridiniumsalz des Hexarhodanidis vorliegt.

Bei der Nickelverbindung mit o-Toluidin wurde statt der Verbindung $Ni(NH_3)_4(SCN)_2(o\text{-}Tol.HSCN)_4$ eine solche dieser Zusammensetzung aufgefunden: $Ni(NH_3)_2(o\text{-}Tol.)_2(SCN)_2$.

Die Reaktionen des Thiuramsulfids. J. V. DUBSKÝ A. LANGER. Beim Nachprüfen der Reaktionen des Thiuramsulfids (HLASIWETZ und KACHLER, Ann. 166, 141 [1873]) wurde festgestellt, daß die entstehenden Verbindungen ihrem Aussehen und der Zusammensetzung nach mit den Verbindungen der Dithiokarbaminsäure identisch sind. Einzelne Farbreaktionen (GUTZEIT, Helv. Chim. Acta 12, 714 [1929], W. PARRI, C. 1924, II, 2190), die der Dithiokarbaminsäure zugeschrieben werden, sind durch die gleichzeitige Anwesenheit der Trithiokohlensäure verursacht.

Mikronachweis der Rhodanessigsäure. J. V. DUBSKÝ-V. ŠINDELÁŘ. Die Rhodanessigsäure gibt mit Kupfersalzen eine charakteristische violettschwarze Reaktion. Das entstehende Salz ist ein Cupro-Cuprisalz der Thioglykolsäure $[Cu^{I} - S - CH_2 - COO]_2\ Cu^{II}.6\,H_2O$ im Gegensatz zum P. KLASON, der die Bildung eines Cupro-cuprosalzes angibt. Erfassungsgrenze: 2,5 mg Rhodanessigsäure. Grenzkonzentration 1 : 20.

Reaktionen des Tetramethylthiuramdisulfids. J. V. DUBSKÝ E. NEJEZOVA. Die Verbindung $(CH_3)_2N - C(=S) - S - S - C(=S) - N(CH_3)_2$ weist keine Acigruppen auf und deshalb war vorauszusehen, daß die Reaktionen derselben nur auf Addition beruhen. Solche Additionsverbindungen wurden mit Cu-, Ni- und Co-Salzen hergestellt.

Eine mikrochemische Methode zur Bestimmung des Säurecharakters eines Farbstoffes. D. REICHINSTEIN. Ein saurer Farbstoff läßt sich dadurch von einem basischen Farbstoff unterscheiden, daß in zwei übereinander befindlichen, nicht mischbaren Flüssigkeiten (unten geschmolzener Harnstoff, oben geschmolzene Stearinsäure), der basische Farbstoff die Stearinsäure, dagegen der saure Farbstoff den Harnstoff verfärbt.

Die Mikro-Silikat-Analyse. J. KOKTA. Es wurde vom Autor eine Methode für die Mikro-Silikat-Analyse ausgearbeitet. Diese Methode gestattet bei der Einwaage von 10—15 mg, die ganze Silikat-Analyse mit derselben Genauigkeit, wie bei der Makroanalyse auszuführen. Die vom Autor benützte Apparatur wird beschrieben. Eine ausführliche Mitteilung erfolgt in „Collection"

Manganometrische Mikrotitration des Kalciums. J. KNOP. Der Autor arbeitete die Mikrotitrationsmethode der manganometrischen Bestimmung des Kalciums durch Ausfällen in Form des Oxalates und Titration mit 0,01 n. $KMnO_4$ unter Benützung der Mikrobürette und Oxy-reduktions Indikatoren des Erioglaucins A, Eriogrüns B, Cyanin B. Durch gegenseitige Kompensation der Fehler beim Ausfällen und Auswaschen des Oxalats war es möglich, genaue Resultate bei der Bestimmung von 1 mg Ca auf ca. 0.1% zu erzielen.

Die ausgearbeitete Methode hat sich in Gegenwart der zehnfachen Menge von Mg bewährt, wo noch befriedigende Resultate erzielt wurden.

Zur Kenntnis von Zwischenstufenreaktionen und deren Anwendung in der Mikroanalyse. R. LANG. 1. Perjodat oxydiert Mn(III)-salz bei gewöhnlicher Temperatur mit meßbarer Geschwindigkeit zu Permanganat. Auf Zusatz kleiner Anteile von Fe(II)-sulfat erfolgt diese Oxydation in nicht zu stark schwefelsaurer Lösung augenblicklich in einzelnen Induktionsstößen. Als koppelndes Zwischenglied, das diese Primärstöße auslöst, ist die Stufe FeIV anzusehen. Die Reaktion ist geeignet zur Demonstration der verkehrten Welt der induzierten Reaktionen.

2. Den unbeständigen, mittleren Oxydationsstufen des Chroms CrIV und CrV kommen nach der LUTHER'schen Regel stärkere Oxydationswirkungen zu, als der höheren Oxydationsstufe CrVI und stärkere Reduktionswirkungen als der

niedrigeren Oxydationsstufe CrIII. Bei schwacher Azidität herrschen die Reduktionswirkungen, bei starker Azidität die Oxydationswirkungen der mittleren Stufen vor. Dementsprechend wird Ferroin (der o-Phenantrolin-FeII-Komplex) durch $K_2Cr_2O_7 + As_2O_3$ bei 2 n H_2SO_4-Konzentration oxydiert, Ferriin dagegen durch $As_2O_3 + K_2Cr_2O_7$ bei 0,3 n H_2SO_4-Konzentration reduziert. Letztere Reaktion kann zu einem empfindlichen Nachweis von Chrom (bis 0,5 γ Cr in 10 ccm) angewendet werden, der auch in Gegenwart nicht zu großer Mengen von Vanadinsäure anwendbar ist. Versuche zur Auswertung der Oxydationswirkungen der mittleren Cr-Stufen für qualitative mikro- und makrochemische Nachweise sind im Gange.

The possibility of using the radioactive isotope of gold for microestimations. V. MAJER. Basing on the kinetic exchange of the atoms and ions at the metallic surface, the author indicates a method for the estimation of small quantities of gold. The radioactive isotope, obtained artificially, was used.

Ein neuer empfindlicher Nachweis des Kobalts. K. KOMÁREK. Kobaltsalzlösungen geben mit Dimethylglyoxim in alkalischen Lösungen, wie bekannt, gelbe oder braune Komplexverbindungen, welche bei der polarographischen Elektrolyse sehr gute Sättigungsströme geben. Zink- und Ferrosalze stören.

Der mikropolarographische Nachweis von Spuren einiger exogenen Gifte im Blute. J. TEISINGER. Das Blei im Blute bindet sich auf Eiweißstoffe des Plasmas und der Erythrocyten. Durch Ansäuerung mit HCl ist es möglich, diese Bindung aufzulösen und das Blei polarographisch quantitativ zu bestimmen. (Normale Werte von Blei im Blute sind 0,030—0,070 mg pro 100 ccm.) —

Nitrobenzol und aromatische Nitrokörper kann man im Blutserum direkt polarographisch bestimmen.

Microserological Diagnosis of Cancer by means of the Polarographic Method. R. BRDIČKA. The presence of proteins containing sulphhydryl or disulphidic groups in buffered cobalt salt solutions produces on the current-voltage curve (obtained by electrolysis with the dropping mercury cathode) a characteristic "wave", the heigt of which corresponds to the activity of these groups.

It has been found that the height of this characteristic "wave" due to the denatured carcinomatic serum proteins is always lower than the height of the wave due to those of the normal serum.

This fact has been successfully used in 250 cases for diagnostic purposes.

Polarographische Harnuntersuchungen. H. G. ROSENTHAL. Die oben beschriebene polarographische Protein-Reaktion wurde mit Erfolg zur Bestimmung des Eiweißes und Cystins im Harne angewandt.

Ein neues Modell des Polarographen „Mikropolarograph". J. HEYROVSKÝ. Das neue Modell ist im wesentlichen vereinfacht, sodaß es sich auch von Laien leicht beherrschen läßt. Das Galvanometer, Beleuchtung, Reduktor, Potentiometer und Kamera sind alle in einem Kasten enthalten. Netzstrom wird zu 4 V. gleichgerichtet.

AUSBILDUNG FÜR MIKROCHEMISCHE ARBEITEN

An nachstehenden Hochschulen besteht unter der Leitung von Professoren, Dozenten und Assistenten die Möglichkeit eines Unterrichtes, bezw. einer Information für mikrochemische Spezialgebiete.

ÖSTERREICH:

GRAZ:

Institut für anorganische und physikalische Chemie an der Technischen und Montanistischen Hochschule Graz-Leoben in Graz (ehemals Institut Hofrat Prof. Dr. F. EMICH).

Prof. Dr. A. DADIEU zusammen mit Ing. O. KERMAUNER: *Qualitative anorganische Mikroanalyse.* 14-tägig, alljährlich zu Ende des Sommersemesters.

Medizinisch-chemisches Institut der Universität.

Prof. Dr. H. LIEB im Vereine mit den Assistenten Dr. A. SOLTYS und Dr. M. K. ZACHERL: *Mikrochemisches Praktikum unter besonderer Berücksichtigung der quantitativen organischen Mikroanalyse nach Pregl.* Lab.-Taxe 40 Schilling. 2—3mal jährlich.

Institut für pharmazeutische Chemie der Universität.

Prof. Dr. A. ZINKE: *Mikrochemische Kurse* (in den Osterferien und im Monat September auch *Ferialkurse*).

Institut für biochemische Technologie an der Technischen und Montanistischen Hochschule Graz-Leoben in Graz.

Prof. Dr. F. FUHRMANN im Verein mit Prof. Dr. G. GORBACH und Dozenten Dr. J. DONAU: *1. Kurs über quantitative anorganisch-mikrochemische Analyse; 2. Kurse über die wichtigsten biochemischen Mikromethoden.*

INNSBRUCK:

Pharmakognostisches Institut der Universität.

Prof. Dr. L. KOFLER, Privatdozent Dr. R. FISCHER, Dr. A. KOFLER: *Mikroskopisch-mikrochemische Methoden.*

WIEN:

Institut für medizinische Chemie der Universität.

Privatdozent Dr. A. FRIEDRICH: *Sämtliche Methoden der quantitativen organischen Mikroanalyse.*

Pharmakognostisches Institut der Universität.

Prof. Dr. A. MAYRHOFER: *Mikrochemie der Gifte.*

Dr. L. FUCHS und Dr. O. DAFERT: *Arzneimitteluntersuchung.*

II. Chemisches Universitätsinstitut.

Prof. Dr. F. FEIGL: *Anorg. und organische Tüpfelanalyse.*

Analytisches Universitätslaboratorium (Prof. A. Franke). Dr. FRIEDRICH HECHT: *Kurse über anorganische quantitative Mikroanalyse (vorwiegend Gewichtsanalyse, auch von Legierungen und Mineralien):*

a) für Studierende als einmal wöchentlich ganztägiges Praktikum (nur gegen Nachweis der entsprechenden Vorbildung und vorhergehende Anmeldung beim Institutsvorstand);

b) Einführungs- und Fortbildungskurse; Umfang und Bedingungen nach persönlicher Übereinkunft. Anmeldungen wie oben.

Institut für anorganische und chemische Technologie der Technischen Hochschule.

Privatdozent Dr. techn. Ing. M. NIESSNER: *Mikrochemische Metalluntersuchungen.*

Hochschule für Welthandel.

Privatdozent Dr. E. GRÜNSTEIDL: *Mikromethodik der Warenprüfung einschließlich der Fluoreszenzanalyse und Fluoreszenzmikroskopie.* Wien, XIX., Greinergasse 41, II/9.

DEUTSCHES REICH:

LEIPZIG:

Chemisches Laboratorium der Universität.

Prof. Dr. C. WEYGAND und Dr. HENNIG: *Organisch-mikrochemisches Praktikum.* Wöchentlich 4 Stunden. Nichtstudenten können gleichfalls solche Kurse mitnehmen, nach Anmeldung eventuell in einem mehrwöchigen ganztägigen Ferienpraktikum.

ITALIEN:

BOLOGNA:

Istituto di Chimica Generale della R. Università. Vorstand: Prof. Dr. M. BETTI. Privatdozent Dr. P. PRATESI: *Quantitative organische Mikroanalyse nach Pregl. — Untersuchungen auf dem Gebiete der Makro- und Mikrokolorimetrie.* (Der auch praktische Unterrichtsmöglichkeit bietende Kurs wird als einmonatiger Ferialkurs in den Osterferien oder vom 15. September bis 15. Oktober abgehalten.)

POLEN:

KRAKÓW (KRAKAU):

Jagellonische Universität.

Privatdozent Dr. techn. A. BOLLAND: *Mikrochemische Analyse.*

SCHWEIZ:

BERN:

Medizinisch-chemisches Institut der Universität.

Prof. Dr. L. ROSENTHALER: *Mikrochemische Übungen zur pharmazeutischen und gerichtlichen Analyse.* Wöchentlich 2 Stunden.

TSCHECHOSLOWAKEI:

BRNO (BRÜNN):

Analytisches Institut der naturwissenschaftlichen Fakultät der Masaryk-Universität.

Prof. Dr. J. V. DUBSKÝ und Privatdozent Dr. A. OKÁC: *Vorlesungen über die Anwendung organischer Reagenzien in der Makro- und Mikro-Ana-*

lyse; Tüpfelanalyse; Mikroelektro- und Mikrogas-Analyse. Einzelne Methoden der qualitativen und quantitativen anorganischen und organischen Mikroanalyse.

PRAHA (PRAG):

Chemisches Laboratorium der Deutschen Universität.

Privatdozent Dr. K. HELLER: *Anorganisches mikrochemisches Praktikum.*

Privatdozent Dr. H. RAUDNITZ: *Organische Mikroanalyse.*

Medizinisch-chemisches Institut der Deutschen Universität.

Prof. Dr. Z. STARY: *Biologische und medizinisch-chemische Mikromethoden.*

Mineralogisches Institut der Karls-Universität.

Privatdozent Dr. R. NOVÁČEK: *Mikrochemische Methoden in Mineralogie.* Außerdem stetige Möglichkeit für spezielle Arbeiten in der qualitativen und quantitativen mineralogischen Mikrochemie.

Chemisches Institut der medizinischen Fakultät der Karls-Universität.

Privatdozent Dr. A. RICHTER: *Mikroanalyse (Asche).* 1st. Vorlesung.

NEUSEELAND:

DUNEDIN:

Microchemical Bureau.

TH. A. THOMSON, Director: *Tüpfelanalyse and Inorganic Microchemistry.*

E. M. THOMSON, B. A., B. Sc., B. H. Sc.: *Biochemistry.*

LIST OF COURSES IN MICROCHEMISTRY AND CHEMICAL MICROSCOPY GIVEN IN THE UNITED STATES OF AMERICA.

The list has been supplied through the courtesy of the **Microchemical Section** of the **American Chemical Society.** The following universities and colleges have submitted information concerning these courses:

NORTH ATLANTIC:

CAMBRIDGE, MASSACHUSETTS.

Massachusetts Institute of Technology, Department of Chemistry.

Quantitative Organic Analysis (semi-micro). ROBERT T. ARMSTRONG. 4 hours, 1 term, graduate and undergraduate.

ITHACA, NEW YORK.

Cornell University, Department of Chemistry.

Introductory Chemical Microscopy. C. W. MASON. 6 hours. 1 term. graduate, undergraduate, extension in Summer.

Special Methods in Chemical Microscopy. C. W. MASON. 5 hours. 1 term. graduate and undergraduate.

Microscopic Qualitative Analysis (Inorganic). C. W. MASON. 5 to 8 hours. 1 term, graduate, undergraduate, extension in Summer.

Microscopic Methods in Organic Chemistry. C. W. MASON. 5 hours. 1 term, graduate, undergraduate.

Quantitative Microanalysis (organic and inorganic). M. L. NICHOLS. graduate, undergraduate, extension in Summer.

KINGSTON, RHODE ISLAND.

Rhode Island State College, Department of Agricultural and Biological Chemistry.

Plant Microchemistry, BASIL E. GILBERT, 5 hours, 1 term, graduate, undergraduate.

NEW BRUNSWICK, NEW JERSEY.

Rutgers University, Department of Ceramics:

Microscopic Methods (micrometric measurements, petrographic measurements microchemical methods), GEORGE S. FAUST, 5 hours, 1 term, graduate, undergraduate, extension.

Department of Chemistry:

Quantitative Inorganic Microanalysis, WM. RIEMAN III, 6 hours, 1 term, graduate and extension.

Ultimate Organic Microanalysis (quantitative), WM. RIEMAN III, 6 hours, 1 term, graduate and extension.

NEW YORK, N. Y.

Brooklyn Polytechnic Institute, Department of Chemistry and Chemical Engineering.

Elementary Chemical Microscopy, W. F. WHITMORE, 4 hours, 1 term, daytime and evenings, undergraduate and extension.

Advanced Chemical Microscopy, W. F. WHITMORE, 4 hours, 2 terms, evenings only, graduate and extension.

Semi-Micro Qualitative Analysis (use of spot tests), P. E. SPOERRI, 5 to 14 hours, 1 term, daytime, evenings and Summer, undergraduate.

Micro Organic Chemistry (emphasis on synthesis), P. E. SPOERRI, 3 hours, 1 term, graduate.

College of the City of New York, Department of Chemistry.

Quantitative Organic Analysis (micro), J. A. KUCK, 6 hours, 1 term, daytime, undergraduate, extension in Summer.

Columbia University, Department of Chemistry.

Quantitative Organic Analysis (micro), A. S. KNOLL, 10 hours, 1 term, daytime and Summer, graduate, undergraduate.

Fordham University, Department of Chemistry.

Inorganic Qualitative Microanalysis, W. A. HYNES, 4 hours, 1 term, daytime and Summer, undergraduate and extension.

Quantitative Organic Analysis (micro), F. W. POWER, 10 hours, 1 term, daytime, graduate and extension.

New York University, Washington Square College, Department of Chemistry.

Introduction to the Microtechnique of Inorganic Qualitative Analysis, A. A. BENEDETTI-PICHLER, 6 hours, 1 term, daytime and evenings, undergraduate and extension.

Quantitative Organic Microanalysis (established 1925), J. B. NIEDERL, 8 to 10 hours, 1 term, daytime, graduate and extension.

Summer Courses in Inorganic and Organic Microanalysis, extension.

ORONO, MAINE.

University of Maine, Department of Chemistry and Chemical Engineering.

Chemical Microscopy (inorganic qualitative microanalysis), CARL OTTO, 6 hours, 2 terms, daytime and Summer, graduate and undergraduate. *Micro-Qualitative Analysis (semi-micro)* CARL OTTO, 10 hours, 1 term, daytime and Summer, undergraduate.

TROY, NEW YORK.

Rensselaer Polytechnic Institute, Department of Chemistry.

Quantitative Organic Microanalysis (established 1926), J. B. CLOKE and W. H. RAUSCHER, 9 to 12 hours, 1 term, graduate, undergraduate and extension.

WAYNESBURG, PENNSYLVANIA.

Waynesburg College, Department of Chemistry.

Chemical Microscopy (inorganic qual. analysis), HAROLD F. SCHAEFFER, 3 hours a week.

WELLESLEY, MASSACHUSETTS.

Wellesley College, Department of Chemistry.

Quantitative Organic Analysis including Microanalysis, HELEN S. FRENCH, 9 hours, 1 term, graduate and undergraduate.

SOUTH ATLANTIC:

BALTIMORE, MARYLAND.

Loyola College, Department of Chemistry.

Micro Analysis (chemical microscopy, qualitative inorganic, quantitative organic microanalysis), RICHARD B. SCHMITT, 7 hours, 1 term, graduate and undergraduate, extension.

UNIVERSITY, MISSISSIPPI.

University of Mississippi, Department of Chemistry.

Semi-Micro Qualitative Analysis (with the use of spot tests), CHARLES NEVIN JONES, 4 hours, 2 terms, undergraduate.

WASHINGTON, D. C.

George Washington University, Department of Chemistry.

Qualitative Inorganic Microanalysis, W. C. KNOWLES JR., 7 hours, 1 term, daytime and evenings, graduate, undergraduate and extension.

NORTH CENTRAL:

AMES, IOWA.

Iowa State College, Department of Chemistry.

Chemical Microscopy, I. B. JOHNS, 7 hours, 1 term, graduate and undergraduate.

Quantitative Organic Microanalysis, I. B. JOHNS, 7 hours, 1 term, graduate.

APPLETON, WISCONSIN.

Institute of Paper Chemistry, Fiber Microscopy Group.

Fiber Microscopy, JOHN H. GRAFF, block course, 3.5 weeks full time, graduate and extension.

COLUMBUS, OHIO.

Ohio State University, Department of Chemistry.

Minor Problems in Chemistry (selections from qualitative and quantitative microanalysis, and from spot tests), W. MACNEVIN, graduates and undergraduates.

DETROIT, MICHIGAN.

Wayne University, Department of Chemistry.

Quantitative Organic Microanalysis, H. B. CUTTER, 10 hours, 1 term, daytime and evenings, graduate, undergraduate and extension.

HIRAM, OHIO.

Hiram College, Department of Chemistry.

Chemical Microscopy, ROBERT K. FOX, hours arranged, 1 term, undergraduate.

W. LAFAYETTE, INDIANA.

Purdue University, Department of Chemistry.

Chemical Microscopy, ED. F. DEGERING, 3 to 9 hours, 1 term, daytime, evenings and Summer, graduate, undergraduate and extension.

Semi-Micro Inorganic Qualitative Analysis (use of spot tests), A. R. MIDDLETON and D. W. PEARCE, 5 to 10 hours, 1 term, daytime only, undergraduate.

Quantitative Micro-Organic Analysis, ED. F. DEGERING, 10 hours, 1 term, daytime and Summer, graduate.

MINNEAPOLIS, MINNESOTA.

University of Minnesota, Department of Chemistry.

Use of the Polarizing Microscope, E. B. SANDELL, 7 hours, 1 term, graduates, undergraduates and extension.

Application of the Microscope in Technical Analysis, E. B. SANDELL, 4 to 7 hours, 1 term, graduate, undergraduate and extension.

Qualitative Inorganic Microanalysis, E. B. SANDELL, 7 hours, 1 term, graduate, undergraduate and extension.

Quantitative Inorganic Microanalysis, E. B. SANDELL, 7 hours, 1 term, graduate, undergraduate and extension.

Quantitative Organic Semi-Microanalysis, W. M. LAUER, 10 hours, one fourth term, graduate and undergraduate.

(All courses given in the daytime only.)

PACIFIC COAST:

BERKELEY, CALIFORNIA.

University of California, Division of Biochemistry, Medical School.

Microchemical Analysis (chemical microscopy, quantitative inorganic and organic microanalysis), PAUL L. KIRK, 10 to 16 hours, 1 term, daytime, graduates and undergraduates.

FOREST GROVE, OREGON.

Pacific University, Department of Chemistry.

Chemical Microscopy (includes inorganic qualitative microanalysis), FRANCIS T. JONES, 4 to 7 hours, 1 or 2 terms, daytime and evenings, undergraduate and extension.

LOS ANGELES, CALIFORNIA.

University of California at Los Angeles, Department of Chemistry.

Microchemistry (inorganic microanalysis), A. A. BENEDETTI-PICHLER, hours to be arranged, extension, Summer Session 1937.

SEATTLE, WASHINGTON.

University of Washington, Department of Chemistry.

Chemical Microscopy, REX J. ROBINSON, 5 to 10 hours, 2 terms, graduate and extension.

Micro Quantitative Analysis (organic), REX J. ROBINSON, 9 to 12 hours, 1 term, graduate and extension.

It is understood that courses on chemical microscopy or microanalysis are given in the following institutions, but no official information has been received:

Alabama Polytechnic Institute
Carnegie Institute of Technology
Columbia University, College of Physicians and Surgeons
Duke University
Pennsylvania State College
University of Buffalo
University of Chicago
University of Illinois
University of Maryland
University of Pittsburgh
University of Virginia
University of Wisconsin

Directors of courses which are not listed, are requested to communicate with Dr. FRANK SCHNEIDER, Department of Chemistry, Rutgers University, New Brunswick, N. J., or with the *English Editor* of this journal.

B.-PICHLER.

Sofern analoge Unterrichtsmöglichkeit an anderen Orten besteht, ist die Schriftleitung nach diesbezüglicher Verständigung gern bereit, Ankündigungen an gleicher Stelle bekanntzugeben.

BÜCHERSCHAU.

Qualitative Analysis and Chemical Equilibrium. Von T. R. Hogness und Warren C. Johnson. XII, 417 Seiten 8°, 27 Abb., 38 Tabellen, 4stellige Logarithmentafel, Verlagsbuchhandlung Henry Holt and Company, New York 1937. Preis gebunden $ 2.75.

Das für den Anfängeruntorricht in qualitativer Analyse geschriebene Buch ist von Interesse, da die Laboratoriumsübungen unter Benutzung der bisher üblichen Ausrüstung mit Halbmikromengen durchgeführt werden. Arzneitropfer, die zum Waschen und Überführen von Niederschlägen benutzt werden, bilden das einzige zusätzliche Rüstzeug. Die Analysen werden mit 3 cm³ der Probelösung ausgeführt, in welcher die Maximumkonzentration der einzelnen Ionen 0.02 molar ist. Das Volumen der Lösungen wird im Gang der Analyse immer unterhalb 10 cm³ gehalten, wodurch sich eine beträchtliche Zeitersparnis in der Durchführung von Filtrationen ergibt.

Der theoretische Teil, Seite 1 bis 220, der von der üblichen Darstellungsweise beträchtlich abweicht, ist anregend geschrieben und von einer großen Zahl von Fragen und Übungsbeispielen begleitet. Die Zusammenhänge zwischen Löslichkeit und Struktur (Polarität) der Moleküle, die Reaktionsgeschwindigkeit und die Lehre vom chemischen Gleichgewicht erscheinen besonders hervorgehoben. Eine große Zahl der Übungen des praktischen Teiles, Seite 221 bis 344, dient zur Illustration und Vertiefung der theoretischen Ausführungen. Der Anhang, Seite 345 bis 409, enthält unter anderem eine Anleitung zur Ausführung der nötigen Rechenmethoden. Eine 32seitige Tabelle verzeichnet die physikalischen Eigenschaften der wichtigeren anorganischen Verbindungen.

B. Pichler, New York.

Lösungsspektren mit Spektren der Vitamine, Hormone, des Lignins und der chemischen Kampfstoffe und Einführung in die Absorptionsspektrophotometrie für Chemiker, Pharmazeuten, Mediziner, Biologen und Studierende. Von Dr. H. Mohler. 58 Abb. im Text und auf 1 Tafel. X, 92 S. 4°. Verlag G. Fischer, Jena. 1937. Preis brosch. RM 5.—, geb. RM 6.50.

Einleitend werden die Grundlagen der Absorptionsspektrophotometrie in überaus bündiger und klarer Form dargestellt. In der Abhandlung werden hauptsächlich die Strahlen von 7600 bis 1850 Å berücksichtigt. Der Abschnitt über die Methodik bringt vor allem die photographischen Verfahren, während die Messung mit freiem Auge und auf lichtelektrischem Wege unter Hinweis auf das einschlägige Schrifttum nur gestreift wird. Die Entstehung der Linien-, Band- und Mischspektren und die Änderung derselben wird in bezug auf Lage des Maximums, Intensität (Höhe) der Bande und Form der Bande sowie der Einfluß von Schichtdicke und Konzentration, von Temperatur und Lösungs-

mitteln besprochen. In zahlreichen Abbildungen werden die Extinktionskurven aliphatischer und zyklischer Verbindungen, mehrkernige aromatischer Kohlenwasserstoffe, kondensierter Benzolkerne, hydrierter und heterozyklischer Ringsysteme und freier Radikale wiedergegeben und im Anschluß daran die Berechnung vrschiedener Konzentrationen in einer Lösung kurz dargetan. Im zweiten Teile der Abhandlung wird die praktische Anwendung der Absorptionsspektrophotometrie auf die Untersuchung der Vitamine, Hormone, natürlichen Farbstoffe, wie Porphyrine und Chlorophylderivate, Lignin und Terpene gezeigt. Nachdem die Brauchbarkeit der Methode auch in der biologischen, medizinischen und toxikologischen Chemie kurz gestreift ist, wird auf die Anwendung in der Lebensmittelchemie eingegangen und durch zahlreiche graphische Tafeln belegt. Ebenso wird die Anwendung zur Untersuchung künstlicher organischer Farbstoffe, Mineralöle und chemischer Kampfstoffe, wie Weißkreuz- (Tränengas), Gelbkreuz- (Hautgifte), Blaukreuz- (Nasen-Rachenreizstoffe) und Grünkreuzkampfstoffe (Lungengifte) gezeigt und die abgebildeten Kurven besprochen, sowie auf die Täuschung durch Tarnstoffe hingewiesen, die jedoch kaum in der Lage sind, das ganze untersuchte Gebiet unerkenntlich zu machen. Abgeschlossen wird die Abhandlung durch eine 248 Punkte umfassende Übersicht des einschlägigen Schrifttums. Dadurch wird es jedem Leser ermöglicht, sich einen klaren Überblick über die vielseitigen Anwendungsmöglichkeiten der Absorptionsspektrophotometrie zu verschaffen. Das Buch verfolgt den Zweck, die Absorptionsspektrophotometrie, als ein sehr sauberes und genaues Untersuchungsverfahren, in weiteren Kreisen einzuführen und kann nur bestens empfohlen werden. Tatsächlich hat sich diese Untersuchungsmethode nach den Erfahrungen des Referenten in gerichtsmedizinischen Fällen von Vergiftungen und dgl., vor allem als rasch orientierendes Untersuchungsverfahren mit sehr geringem Verbrauch des Ausgangsmaterials, als außerordentlich brauchbar erwiesen.

L. Breitenecker, Wien.

Das Problem der Backfähigkeit. Von Nathalie P. Kosmin. 191 S. gr.-8°. Verlag M. Schäfer, Leipzig [1936]. Preis geb. RM. 7.50.

Ein Buch, das sowohl vom Fachmann, wie auch vom Fernerstehenden mit großem Interesse aufgenommen zu werden verdient. Besonders bemerkenswert erscheint dem Rezensenten die übersichtliche und systematische Darstellung des Stoffes, die es auch dem mit der Materie weniger Vertrauten gestattet, sich ein geschlossenes und abgerundetes Bild von dem sicher komplizierten Gebiet der Backfähigkeit des Mehles zu machen. Daß der Verfasser die umfangreiche Literatur nicht nur darstellt, sondern ihr auch kritisch gegenübertritt, muß sehr begrüßt werden, da er damit den in der Praxis stehenden Fachmann, dem oftmals die Zeit zu kritischen Studien fehlt, die Arbeit sehr erleichtert. Obwohl dies für jedes einzelne Kapitel des Buches zu gelten hat, so seien doch Abschnitte, wie die über die Fermente mit der Darstellung über die diastatische Aktivität des Mehles, über die Kleberqualität und die Faktoren, die dieses beeinflussen, über die Untersuchungen der mechanischen Eigenschaften des Klebers und des Teiges, über die Besonderheiten der verschiedenen Arten der Brotbereitung, über die Fragen der Verbesserung von defektiven Mehlen be-

sonders hervorgehoben. Interessant sind auch die kritischen Gegenüberstellungen der einzelnen Methoden des Backversuches und die Diskussion über die verschiedenen Faktoren, die den Backversuch beeinflussen können, Darlegungen, die den im Müllereilaboratorium tätigen Praktiker sehr interessieren müssen.

Nicht unerwähnt soll auch das dem Buche angeschlossene Verzeichnis der neueren Fachliteratur bleiben, das ein tieferes Eindringen in die einzelnen im Buche behandelten Fragenkomplexe sicher erleichtern kann. Abschließend kann gesagt werden, daß das vorliegende Buch eine wertvolle Bereicherung der Fachliteratur bildet und sicher seinen Weg zur engeren und weiteren Fachkollegenschaft finden wird. E. GRÜNSTEIDL, Wien.

Erdöl. Von KARL KREJCI-GRAF. 1.—5. Tausend. Mit 30 Abbildungen. VII, 163 S. 8°. Verlag Julius Springer, Berlin. 1936. (= Verständliche Wissenschaft, Bd. 28.) Preis geb. RM. 4.80.

Wenn ein Fachmann vom Range eines KREJCI-GRAF die Feder ergreift, um über ein derart aktuelles Thema wie „Erdöl" aus seinem reichen Erfahrungsschatz im Rahmen der „Verständlichen Wissenschaft" zu schreiben, so ist eine solche Arbeit des Interesses weitester Kreise gewiß. Die Herausgabe des Buches muß als eine glückliche Idee des Verlages bezeichnet werden, da gerade in der heutigen Zeit, in der das Problem der Erdölsuche in den meisten Ländern die öffentliche Meinung beschäftigt, der interessierte Laie dankbar nach einem Buch greifen wird, das ihm über die wichtigsten Dinge Aufschluß gibt. Das Wissen um Fragen über das Vorkommen des Erdöls, über die Entstehung des Erdöls und seiner Lagerstätten, die Methoden des Aufsuchens von Erdöllagerstätten und der Gewinnung und Verarbeitung des Erdöls werden bald zum allgemeinen Bildungsgut gehören. Gerade diesem Bildungsbedürfnis kommt das Buch mit seiner klaren und anschaulichen Darstellungsweise oft an sich trockener Details in glücklicher Weise entgegen. Dabei muß aber ausdrücklich betont werden, daß niemals der Boden einwandfreier Wissenschaftlichkeit verlassen wird, was besonders bei einer mehr oder weniger populär-wissenschaftlichen Schrift hoch angerechnet werden muß. In diesem Zusammenhange sei darauf hingewiesen, daß gerade in einem Buch mit populärwissenschaftlichen Aufgaben besondere Sorgfalt auf die Sprache gelegt werden muß, weshalb man z. B. Wendungen, wie . . . . „in was für Gesteinen . . ." eigentlich nicht gebrauchen sollte. Dies soll natürlich keinen Abbruch des unbestrittenen Wertes des Buches bedeuten, das unbedingt in die Bibliothek jedes Gebildeten gehört, aber auch in keiner Volksbildungsbibliothek fehlen sollte.

E. GRÜNSTEIDL, Wien.

Grundriß der chemischen Technik. Ein Lehrbuch für Studierende der Chemie und des Ingenieurfaches, ein Übersichtsbuch für Chemiker und Ingenieure im Beruf. Von Dr. F. A. HENGLEIN, Hochschul-Professor. Mit 1 farb. Tafel und 278 Abb. VIII, 470 S. 4°. Verlag Chemie, Berlin. 1936. Preis gebunden RM. 22.40.

Das vorliegende Werk behandelt in übersichtlicher Weise das ausgedehnte Gebiet der angewandten chemischen Technik und berücksichtigt besonders die damit im Zusammenhang stehenden mechanisch-technischen und wirtschaftlichen

Fragenkomplexe. Das neue Buch, das aus Vorlesungen des Autors über „Chemische Technik" hervorgegangen ist, deckt sich nur zum Teil mit dem gewohnten Rahmen eines Lehrbuches der chemischen Technologie, indem es darüber hinausgehend spezielle Fragen der Allgemeinen Technologie näher behandelt. Es sind dies vor allem die für den Technologen interessanten Gebiete des modernen Apparatewesens, der Verfahrenstechnik und der Wirtschaftschemie. Diesem Teil der Technologie sind insgesamt 216 Seiten gewidmet. Eine eingehende Behandlung erfahren vor allem die chemischtechnischen Arbeitsmethoden, die Apparaturen, sowie die Werkstoff-Fragen der chemischen Technik und schließlich die Energiewirtschaft in chemischen Fabriken. Es erscheint besonders wertvoll, daß diese wichtigen Teilgebiete der Technologie, die ansonsten in Zeitschriften und Büchern nur bruchstückweise behandelt erscheinen, hier eine zusammenfassende und übersichtliche Bearbeitung erfahren. Daß in dem neuen Buch neben rein technischen Fragen, auch andere mit dem Betriebe chemischer Anlagen und Fabriken zusammenhängende Fragenkomplexe in den Kreis der Betrachtungen gezogen werden, wie die Gesundheits- und Wohlfahrtseinrichtungen, die Betriebsgefahren und die Unfalls- und Krankheitsverhütung, das Patentwesen usw. verdient besondere Erwähnung. Eigene Abschnitte des Buches befassen sich mit rein wirtschaftlichen Fragen, wie z. B. mit der Berechnung der Rentabilität chemischer Anlagen. Weitere Abschnitte des Buches behandeln Aufbau und Stellung der deutschen chemischen Industrie sowie auch Aufbau und Arbeitsgebiete der großen ausländischen Chemiekonzerne.

Im zweiten Hauptteil des Buches wird auf 238 Seiten die spezielle chemische Technologie behandelt, wobei der bearbeitete Stoff neuartig geordnet erscheint. Daß dabei an manchen Stellen, Ergänzungen zum behandelten Stoff und eine eingehendere Behandlung der theoretischen Grundlagen chemischtechnischer Reaktionen wünschenswert wären, kann den großen Wert des neuen Buches nicht mindern, das nicht nur den Studierenden, sondern auch den in industrieller Tätigkeit stehenden Chemikern und Ingenieuren ein wertvolles Hilfsmittel sein wird und bestens zu empfehlen ist. Th. Kleinert, Wien.

Atlas der Analysen-Linien der wichtigsten Elemente. Von Dr. Fritz Löwe, Abteilungsleiter im Zeißwerk, Jena. 2. Aufl. des „Atlas der letzten Linien". Mit 16 Lichtdrucktafeln. IV, 37 S. Gr.-8°. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig. 1936. Preis gebunden RM 10.—.

Das Buch ist die zweite Auflage des „Atlas der letzten Linien" von demselben Verfasser. Gegenüber der ersten Auflage wurden die Spektren von B, Cs, Ge, Rb, Rh und U neu aufgenommen, die von Er, La und Y als entbehrlich weggelassen.

In seiner jetzigen Form enthält der Atlas zunächst als Vorwort einen Überblick über neuere Spektralatlanten und Tabellenwerke, genaue Angaben über die Herstellung der Spektralbilder, Ratschläge für die Betrachtung von Photographien mit einem Spektrenprojektor und bibliographische Angaben. Der eigentliche Atlas enthält auf 16 Tafeln Spektralphotographien der wichtigsten Elemente mit Wellenlängenangaben. Bei allen Elementen wurden Aufnahmen mit verschiedenen Konzentrationen oder mit verschiedenen Belichtungszeiten

gemacht. Darin besteht ohne Zweifel der Hauptvorzug des Buches: Nicht möglichst linienreiche Aufnahmen unter gewissen Normalbedingungen, sondern Aufnahmen, wie sie der Praktiker bei der Anwendung der Spektralanalyse unter den verschiedensten Verhältnissen erhalten wird, wurden angestrebt. Daß diese Aufnahmen in photographisch-technischer Richtung nichts zu wünschen übrig lassen, versteht sich bei einem Abteilungsleiter der ZEISS-Werke von selbst, daß sie auch drucktechnisch vollkommen sind, ist das Verdienst des Verlages. Den Schluß bildet eine nach Wellenlängen geordnete Tabelle der Linien der wichtigsten Elemente mit dem Bereich von 1854–8943 Å-Einh. Zu jeder Linie ist die Wellenlänge der nächsten Linie des gleichen Elementes angegeben.

Möge der „Atlas" auch in der zweiten Auflage dieselbe oder eine noch größere Verbreitung finden wie die erste Auflage, möge er insbesonders der qualitativen Spektralanalyse neue Anhänger werben. Er ist wegen seiner Beschränkung auf die stärksten, „letzten" oder „Analysen"-Linien ganz besonders geeignet, dem Anfänger alle Schwierigkeiten überwinden zu helfen.

E. NEUSSER, Wien.

Praktikum der quantitativen chemischen Analyse. Von Prof. Dr. R. STREBINGER. Teil I: Gewichtsanalyse, Elektroanalyse, Gasanalyse. Mit 33 Abb. 2., unveränd. Aufl. VII, 100 S. 8°. Verlag Deuticke, Leipzig und Wien. 1937. Preis RM 2,80. — Teil II: Maßanalyse, Elementaranalyse, Kolorimetrie. Mit 35 Abb., VI, 90 S. 8°. Verlag Deuticke, Leipzig und Wien. 1937. Preis RM 2,80.

Die beiden Hefte sind nach Inhalt und Zweck ähnlich den beiden Praktikumsbüchern, die seinerzeit VORTMANN („Übungsbeispiele aus der quantitativen chemischen Analyse durch Gewichtsanalyse" sowie „durch Maßanalyse", Deuticke, Leipzig Wien) für seine Praktikanten verfaßt hat und mit denen eine ganze Generation von Analytikern in die analytische Chemie eingeführt wurde. Und die gute alte VORTMANN-Schule kommt auch hier zu Wort. Die meisterhafte Auswahl des älteren Werkes ist beibehalten, dazu kommt aber jetzt eine Anzahl von Abschnitten, die in einer Anleitung zur quantitativen Analyse heute nicht mehr fehlen dürfen: Im I. Teil ein Abschnitt über Gasanalyse (unter Mitwirkung von Dr. WAGNER), ferner die beiden Kapitel über Elementaranalyse und Kolorimetrie im II. Teil. Außerdem sind auch neuere und neueste Methoden berücksichtigt. Man sieht also: Nicht eine blinde Kopierung der VORTMANN-Bücher, sondern eine gründliche Neugestaltung bei alter Verläßlichkeit. Trotz der vielen Neuerungen und Erweiterungen hat es der Verf. verstanden, den Umfang der Büchlein sehr mäßig zu halten, beide Hefte zusammen haben noch nicht einmal 200 Seiten.

Ein wohltuender Unterschied gegenüber den Übungsbüchern von VORTMANN muß hervorgehoben werden: Alle Arbeitsvorschriften werden zuerst im Prinzip erklärt und zu allen Maßnahmen und Kunstgriffen wird der Grund angegeben, wodurch das verständnislose Drauflosarbeiten des Anfängers verhindert wird.

Für weitere Auflagen, die dem Werkchen zu wünschen sind, darf sich der Ref. vielleicht folgende Änderungsvorschläge erlauben: Zur Berechnung der Analysen (I. Teil, S. 4) kann wohl der Rechenschieber Erwähnung finden, denn dieser rechnet doch noch mindestens fünfmal so genau, als eine durchschnitt-

liche Analyse ohne ganz besondere Hilfsmittel durchgeführt werden kann. Auf S. 31 (I. Teil) gehört der Abschnitt, der mit Z. 13 beginnt, nicht zur Kohlensäurebestimmung, sondern hätte seinen Platz im II. Teil bei der Elementaranalyse. — Endlich wäre an mehreren Stellen eine sprachliche Glättung erwünscht.

E. Neusser, Wien.

Organische Fällungsmittel in der quantitativen Analyse. Von Dr. Wilhelm Prodinger, chem. Assistent am Analytischen Universitätslaboratorium zu Wien. Mit 4 Abb. und 5 Tabellen. XII, 163 S. Gr.-8°. Verlag Ferd. Enke, Stuttgart. 1937 (= Die chemische Analyse. Hgb. von Wilhelm Böttger, Bd. 37). Preis geheftet RM 15,—, gebunden RM 16,80.

Der Verf. stellt aus der Literatur alle neueren Methoden der quantitativen Analyse, die sich organischer Fällungsmittel bedienen, zusammen. So altbekannte Methoden wie die Bestimmung des Ni mit Dimethylglyoxim sind nicht berücksichtigt, dagegen kommen auch maßanalytische, kolorimetrische und Mikro-Methoden zur Sprache. Es handelt sich im ganzen um ca. 20 verschiedene Reagenzien.

Der allgemeine Teil bespricht die chemischen Vorgänge, ob der sich bildende Niederschlag ein normales Salz oder ein inneres Komplexsalz etc. ist, gibt Anweisungen für die Herstellung und Reinigung der Reagenzien u. ähnl. Im speziellen Teil werden dann alle bekannt gewordenen quantitativen Analysenmethoden beschrieben.

Den praktischen Analytiker wird die Fülle des Gebotenen verwirren. Außerdem steht es durchaus nicht fest, ob alle angeführten Methoden auch wirklich so handfest funktionieren wie etwa die klassische Nickel-Dimethylglyoxim-Methode. Der Verf. äußert selbst in mehreren Fällen Bedenken und spricht in anderen Fällen den Verdacht aus, daß die guten Beleganalysenresultate der Autoren einer Methode durch Fehlerkompensationen vorgetäuscht sein könnten. Eine Nachprüfung einiger wichtig erscheinenden Methoden durch andere Analytiker, wäre dringend nötig. Ferner wäre aber auch eine Prüfung der Methoden an technischen Materialien sehr wichtig, denn es ist sicher nicht gleich, ob mit einer Lösung eines pro-analysi-Präparates von bekanntem Gehalt eine richtige Analyse erhalten wird, oder ob in einem technischen Produkt die Bestimmung durchzuführen ist. Im Buche finden sich nur ganz vereinzelte Vorschriften für technische Analysen.

Damit soll jedoch das Verdienst des Verfassers ungeschmälert bleiben: Sein Buch bringt eine Menge von Anregungen, mit denen sich nun der Praktiker auseinandersetzen soll, und es ist zeitgemäß im besten Sinne des Wortes.

E. Neusser, Wien.

Minerva. Jahrbuch der gelehrten Welt. Herausgegeben von Dr. Gerhard Lüdtke. Redaktionelle Leitung Dr. Friedrich Richter. 32. Jahrgang. Abteilung: Forschungsinstitute, Observatorien, Bibliotheken, Archive, Museen, wissenschaftliche Kommissionen und Gesellschaften. XII, 1765 Seiten 8°. Verlag Walter de Gruyter & Co., Berlin und Leipzig. 1937. Preis gebunden RM 58,—.

In rascher Folge erschien nach dem Bande „Universitäten und Fachhoch-

schulen"[1] die zweite Abteilung der Minerva, die das gesamte Material der zweibändigen Ausgabe von 1933 in einem handlichen Band vereint. Er enthält auf 1570 Seiten das Verzeichnis aller wissenschaftlichen Institutionen der Erde in alphabetischer Reihenfolge der Orte, ferner — wofür der Benutzer besonders dankbar sein wird — zwei Übersichten, die das Auffinden der internationalen wissenschaftlichen Einrichtungen und der nationalen gelehrten Gesellschaften erleichtern (14 Seiten), ein Ortsregister, nach Erdteilen und innerhalb dieser nach Ländern alphabetisch geordnet (87 Seiten) und schließlich das 94 Seiten starke Personenregister. Durch die restlose Erfassung der überraschend großen Veränderungen, die sich in den letzten vier Jahren ergeben haben, ist auch diese Abteilung auf den neuesten Stand gebracht und stellt trotz der nötig gewordenen Kürzung ebenso wie der Band „Universitäten und Fachhochschulen" eine Zusammenstellung dar, die in dieser Form und Genauigkeit der wissenschaftlichen Welt sonst nicht geboten wird.

F. E. M. Richter, Wien.

[1] Vgl. Mikrochemie **21**, 152 (1936).

Besprechung wichtiger und schwerer zugänglicher mikrochemischer Arbeiten.

Über eine Mikro-Bestimmung des Schwefels in organischen Substanzen. Piutti P. (†) e Dinelli D. in Gazz. Chim. **67**, 133 (1937).

Die Verfasser benützen für ihre Mikro-Schwefel-Bestimmung die von Gasparini (Gazz. Chim. **37**, 426 [1907]) vorgeschlagene Methode, indem sie die organische Substanz nach Zugabe von rauchender Salpetersäure in einem kleinen Elektrolysiergefäß durch die Einwirkung des elektrischen Stromes restlos in der Kälte oxydieren. Die Methode bewährt sich bei Thioharnstoffen, Sulfosäuren, Sulfiden und anderen Verbindungen, deren quantitative Zerstörung im allgemeinen bereits nach 20 Minuten Elektrolyse beendet ist. Nicht anwendbar ist die Methode bei Sulfonen und Thiophenderivaten, bei welchen auch eine mehrstündige Elektrolyse nicht genügt. So ergab eine 4stündige Elektrolyse des Sulfonals schließlich nur ca. 60% seines theoretischen S-Wertes.

Die Verfasser beschreiben kurz und präzis die Einzelheiten ihres Verfahrens und bringen eine Abbildung des Elektrolysierapparates. Die Elektrolyse ist beendet, wenn die Flüssigkeit völlig klar geworden ist; diese wird dann nach der üblichen Methode verarbeitet und der Schwefel als $BaSO_4$ im Mikro-Neubauer-Tiegel bestimmt.

F. Canal, Mailand.

VARIA.

Prof. Dr. Ernst Späth, Vorstand des II. chemischen Laboratoriums der Universität Wien, wurde für das Studienjahr 1937/38 zum Rektor dieser Universität gewählt.

Liebig-Denkmünzen. Der Verein Deutscher Chemiker verlieh in seiner 50. Hauptversammlung in Frankfurt a. M. Herrn Prof. Dr. ERNST SPÄTH in Wien für seine hervorragenden Arbeiten auf dem Gebiet der Alkaloide und Cumarine die LIEBIG-Denkmünze.

Prof. Dr. H. Lieb, Vorstand des medizinisch-chemischen Instituts der Universität Graz, vollendete am 20. Juli 1937 sein 50. Lebensjahr.

Institut für mikrochemische Forschung. In Rosario (Argentinien) hat die Universität *(Universidad Nacional del Litoral)* ein Forschungsinstitut geschaffen, das den Namen *El Instituto de Investigaciones Microquímicas* trägt und das erste seiner Art in Südamerika ist. Zu seinem Leiter wurde Prof. Dr. ARDOINO MARTINI ernannt, der sich die Verbreitung mikrochemischer Methoden unter den Studenten seiner Fakultät angelegen sein läßt.

Laboratory of Microchemistry. Dr. CARL TIEDCKE, der 1932 als gleichzeitiger Leiter der Chemischen Abteilung der Deutschen Forschungsanstalt für Tuberkulose am Universitätskrankenhaus Hamburg (Direktor: Prof. Dr. LUDOLPH BRAUER) in Verbindung mit der Universität ein mikrochemisches Laboratorium gründete, hat dieses Laboratorium nunmehr nach Amerika (366 Fifth Avenue, New York, N. Y.) verlegt und steht dort mit verschiedenen Universitäts- und Forschungsinstituten in Verbindung.

Réunion Internationale de Physique, Chimie et Biologie. Zum Kongreß der *Réunion Internationale de Physique, Chimie et Biologie*, der vom 30. September bis 7. Oktober 1937 in Paris im *Palais de Découverte* tagen wird, ist uns folgendes vorläufige Programm zugegangen:

Physique.

(Président: Prof. LANGEVIN, Collège de France, Paris.)

Grands Conférenciers: Prof. P. DEBYE, Kaiser-Wilhelm-Institut für Physik, Berlin: *„Les températures voisines du zéro absolu"*. Prof. BOHR, Institut for Teoretisk Fysik, Université de Copenhague: *„Mécanique nucléaire"*.

Rayons Cosmiques. Présidents des Séances: Prof. Sir P. M. S. BLACKETT, Université de Londres: *"The Nature of Cosmic Ray Particles"*. Prof. L. CLAY, Université d'Amsterdam: *„La pénétration des rayons cosmiques dans la matiére"*. Prof. G. LEMAITRE, Université de Louvain: *„Les rayons cos-*

miques et le champ magnétique terrestre". Prof. E. REGENER, Technische Hochschule, Stuttgart: „*L'absorption des rayons cosmiques*".

Physique Moléculaire: Prof. M. POLANYI, Université de Manchester: "*Deformation of Solids*".

Physique Nucléaire: Prof. W. BOTHE, Université de Gießen: „*Spektroscopie der Atomkerne*". Prof. J. D. COCKCROFT, Université de Cambridge: Sujet à déterminer. Prof. SCHERRER, Eidg. Technische Hochschule, Zürich: „*Mesures du rendement des neutrons pour la réaction* $D + D = He + n$". Prof. F. JOLIOT-CURIE, Collège de France, Paris: Sujet à déterminer.

Basses Températures: Prof. W. J. DE HAAS, Université de Leyde: „*Récents progrès dans le domaine des basses températures*".

Chimie.

(Président: Prof. URBAIN, Université de Paris.)

Grands Conférenciers: Prof. OTTO WARBURG, Kaiser-Wilhelm-Institut, Berlin: „*Sur la chimie des coferments*". Prof. JOHN H. NORTHROP, Rockefeller Institute, Princetown (U. S. A.): "*On the Formation of Enzymes*". Prof. V. HENRI, Université de Liège: „*Prédissociation*". Prof. L. RUZICKA, Eidg. Technische Hochschule, Zürich: „*Sur la constitution des polyterpènes*".

Chimie Biologique: Prof. NEUBERG, Kaiser Wilhelm-Institut, Berlin: „*Processus Intermédiaires des fermentations*". Prof. R. KUHN, Kaiser Wilhelm-Institut, Heidelberg: „*Chemische Beziehungen zwischen Vitaminen und Fermenten*".

Chimie Générale-Chimie Physique: LONDON, Collège de France, Paris: „*La théorie de Valence en mécanique quantique*". Prof. N. PARRAVANO, Université de Rome: „*Genèse et propriétés des oxydes*". Prof. W. ALBERT NOYES, Jr., Brown University, Providence, Rhode Island (Etats-Unis): „*Les Processus Primaires dans les Réactions Photochimiques*".

Chimie Organique: Prof. K. MEYER, Université de Genève: „*Les connaissances actuelles de la constitution, du modèle cristallographique et de la texture de la cellulose*". Prof. G. B. BONINO, Université de Bologna: „*Les Spectres Raman en Chimie Organique*".

Biologie.

(Président: LAPIQUE, Université de Paris.)

Grands Conférenciers: Prof. N. W. TIMOFEEFF-RESSOVSKY, Kaiser-Wilhelm-Institut für Hirnforschung, Berlin: „*Le mécanisme des mutations et la structure du gène*". Prof. J. NEEDHAM, Biochemical Laboratory, Université de Cambridge: „*Morphogenèse et Métabolisme des hydrates de Carbone*".

Présidents des Séances: Prof. J. BRACHET, Université de Bruxelles: „*Biochimie du développement*". Prof. C. H. WADDINGTON, Université de Cambridge: „*Substances morphogénétiques*". Prof. J. HOLERETER, Université de Munich: „*Substances morphogénétiques*". Prof. H. J. MULLER, New-York: „*Effets biologiques des radiations (spécialement mutation)*". Prof. J. B. F. HALDANE, University College London: „*Analyse génétique des populations naturelles*".

Cette Réunion Internationale de Physique, Chimie et Biologie a pour objet de donner un aperçu de *plus récentes acquisitions dans le domaine de la Physique, de la Chimie et de la Biologie.* De nombreux savants de tous pays y participeront.

Pour toutes informations concernant les participations, inscriptions au Congrès, facilités de voyage, réductions diverses, s'adresser à:

Mr. L. W. TOMARKIN, Secrétaire Général du Congrès, Institut de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris (5e).

Der Tätigkeitsbericht 1936 der DECHEMA ist soeben erschienen (8 Seiten, Format DIN A 4). Er umfaßt: 1. Wissenschaftliche Vorträge, 2. Mitteilungen wissenschaftlicher Fortschritte, 3. Ausschüsse zur Bearbeitung wichtiger Fragen auf dem Gebiete des chemischen Apparatewesens, 4. Bewilligung von Geldmitteln zur Lösung technischer und wissenschaftlicher Aufgaben, 5. ACHEMA, Ausstellung für chemisches Apparatewesen, 6. Allgemeines. Er wird ergänzt durch ein umfangreiches Verzeichnis der bisher erschienenen und in Bearbeitung befindlichen, von der DECHEMA bearbeiteten Normblätter.

Es kann jedem Fachmann auf dem Gebiete des chemischen Apparatewesens — sei er nun Hersteller oder Verbraucher, Chemiker oder Ingenieur — nur empfohlen werden, diesen Bericht kennen zu lernen, der von der DECHEMA Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen, Berlin W. 35, Potsdamerstraße 103 a, solange die Auflage es gestattet, kostenlos gegen Einsendung des Versandportos von RM. 0.25 (Ausland 1 internationalen Antwortschein) zur Verfügung gestellt wird.